

ELEKTRONENSPINRESONANZ UND LEITFÄHIGKEIT  
VON AMORPHEM SILIZIUM

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physik

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

ULRICH VOGET-GROTE

aus Volkmarsen/Hessen

Marburg/Lahn 1977



ELEKTRONENSPINRESONANZ UND LEITFÄHIGKEIT  
VON AMORPHEM SILIZIUM

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physik

der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

ULRICH VOGET-GROTE

aus Volkmarsen/Hessen

Marburg/Lahn 1977



vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn  
als

Dissertation angenommen am : 16.08.1977

Tag der mündlichen Prüfung : 16.09.1977

Berichterstatter : Prof. Dr. J. Stuke

Mitberichterstatter : Doz. Dr. B. Movaghar

## Zusammenfassung

An einer Reihe von unterschiedlich hergestellten und behandelten amorphen Siliziumproben wurden Untersuchungen der Elektronenspinresonanz durchgeführt. Bei allen diesen Proben mit Spindichten zwischen  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  und weniger als  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  wird nur eine einzige Resonanzlinie mit einem g-Wert von  $g = 2,0055$  gefunden. Für die anderen Linienparameter ergeben sich z.T. große Unterschiede. So haben Siliziumschichten, die durch Zersetzen von Silan hergestellt wurden, mit ca. 7 G die größten, Aufdampfproben mit 4,8 G und darunter die kleinsten temperaturunabhängigen Breiten. Messungen im X- und Q-Band zeigen, daß die Resonanzlinien einmal aus einem Spektrum von g-Werten, zum anderen aus einem vom Magnetfeld unabhängigen Beitrag zusammengesetzt sind. Letzterer wird im wesentlichen aufgelöster Hyperfeinstruktur zugeschrieben. In einem qualitativen Modell werden die sich mit der Präparation ändernden Linienparameter mit einer durch die Herstellung bedingten Verteilung von Defektgrößen erklärt.

Parallel zur Spinresonanz durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen zeigen einen engen Zusammenhang zwischen lokalisierten Zuständen am Fermi-niveau und den beobachteten Spinzuständen. Eine weitere wichtige Beziehung ergibt sich zwischen der Hopping-leitfähigkeit und der Linienbreite. So besitzen einige schnell aufgedampfte Schichten eine mit der Temperatur anwachsende Linienbreite. Der auf eine reine Lebensdauer verbreiterung zurückzuführende Linienanteil kann mit  $T_1$ -Prozessen erklärt werden, die zusätzlich beim Hopping ins Spiel kommen.

Andere Verhältnisse liegen bei dotiertem amorphen Silizium vor. Außer der vom undotierten Material her bekannten Linie werden bei Bor-Dotierung je nach Temperzustand noch zwei weitere Linien, im Phosphor-dotierten Material noch eine weitere Linie gefunden. Die für diese Linien bestimmten Spindichten zeigen ausgeprägte Temperaturabhängigkeiten. Sie werden mit einer statistischen Shift des Fermi-niveaus erklärt und führen zu einer Verteilung der Spindichte über der Energie, die mit der Zustandsdichteverteilung vergleichbar ist.



## 1. Einleitung

Der Übergang vom Kristall zur amorphen Phase ist gekennzeichnet durch die Aufhebung der Fernordnung. Messungen der Elektronenspinresonanz (ESR) an amorphen kovalent gebundenen Halbleitern zeigen, daß hier auch ungepaarte Elektronen vorhanden sind. Die Spindichte  $N_s$  kann aber von Probe zu Probe variieren. Während bei den Chalkogeniden Spindichten von  $N_s < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , und diese meist nur bei Beleuchtung gefunden werden [1,2], existiert bei amorphem Silizium (a-Si) und Germanium (a-Ge) ein großer, stark von der Herstellung abhängiger Spindichtebereich. So kann bei aufgedampftem oder gesputtertem a-Si bzw. a-Ge die Spindichte über  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  betragen [1,3-5]. Andererseits geht  $N_s$  bei Material, das entweder durch Zersetzung von  $\text{SiH}_4$  in einer Gasentladung niedergeschlagen oder in einem Argon-Wasserstoff-Gemisch gesputtert wurde, auf Werte von  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  oder weiter zurück [6-9]. Durch Beschuß solcher Proben mit Ionen oder Elektronen kann die Spindichte deutlich auf über  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  angehoben werden [10]. Dies zeigt, daß die Spins eng mit Defekten verknüpft sind.

Defekte besitzen unter anderem auch eine große Bedeutung für die elektronischen Eigenschaften amorpher Halbleiter. So werden durch Ionenbeschuß, also gezielter Erzeugung von Defekten, z.B. die Leitfähigkeit [11,12], die Thermokraft [12], die Photoleitung [13,14] und die Lumineszenz [15] zum Teil stark verändert. Ein wesentliches Problem bei amorphen Halbleiter ist die Frage, welche Eigenschaften durch die Unordnung selbst und welche durch Defekte bedingt sind. Zur Beantwortung dieser Frage ist es wichtig, zunächst über die Defekte selbst mehr zu erfahren. Während die meisten Meßgrößen nur eine makroskopische Beschreibung zulassen, stellt die ESR eine mikroskopische Sonde dar und erscheint somit zur Untersuchung von Defekten geeigneter.

Das ESR-Spektrum enthält die gesamte Information über die Defekte. Die Schwierigkeiten bei den amorphen Halbleitern stecken aber paradoxerweise in der Einfachheit des Signals. Während nämlich im Kristall eine Vielzahl von Linien und somit von unterschiedlichen Defekten durch die ESR gefunden wurde [16], existiert, zumindest in den undotierten Halbleitern, nur eine einzige Linie. Die Information muß jetzt aus Größen wie dem g-Wert, der Breite, der Linienform, dem Sättigungsverhalten und einer eventuell vorhandenen Temperaturabhängigkeit dieser Größen entnommen werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es einmal, Informationen über die Art der Spinzentren im a-Si zu erhalten. Zum anderen soll die Frage nach dem Einfluß von Defekten auf die physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Zu diesem Zweck ist es nahe-liegend, ESR-Messungen mit anderen zu kombinieren. So existieren bereits eine Reihe solcher Verknüpfungen zwischen der Spindichte einerseits und der Leitfähigkeit [4,10] bzw. der optischen Absorption [4,17] andererseits. In dieser Arbeit werden neben der ESR Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Um dabei eine möglichst große Variationsbreite in den Proben-eigenschaften zu erhalten, werden unterschiedlich hergestellte und behandelte, sowie mit Ionen oder Elektronen beschossene Schichten verwendet.

Eine andere interessante Frage ist die nach der energetischen Lage der Spinzustände. Nachdem es gelungen ist, Silizium auch in der amorphen Phase wirksam zu dotieren und dadurch das Ferminiveau gezielt zu verschieben [18,19], ergeben sich zur Klärung dieser Frage neue Möglichkeiten. Ein Abschnitt dieser Arbeit befaßt sich deshalb mit der ESR an dotiertem Material.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Probenpräparation

Die amorphen Si-Schichten wurden nach zwei Verfahren hergestellt. Ein Teil der Proben wurde mit Hilfe einer Elektronenstrahl-Verdampferquelle (Edwards MFBBS) aufgedampft. Der Ausgangsdruck betrug  $1-5 \cdot 10^{-6}$  Torr und stieg während des Dampfens je nach Depositionsrate bis auf maximal  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr an. Eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle diente zur Verbesserung des Vakuums und zum Ausfrieren des Wasserdampfes aus dem Restgas. Der Aufdampfwinkel betrug  $30^{\circ}-40^{\circ}$  gegen die Normale bei einem Abstand zwischen Quelle und Probe von etwa 14 cm. In der Regel wurde aus einem wassergekühlten Kupfertiegel, in einigen Fällen aus einem Graphittiegel heraus verdampft. Letzterer eignet sich besonders zur Erzielung hoher Aufdampfraten. Die Aufdampfgeschwindigkeit lag je nach Charge zwischen 7 und 260 Å/s. Sie wurde zusammen mit der Schichtdicke mit Hilfe eines Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerätes (Typ Balzers QSG 201) bestimmt, dessen Meßkopf neben der Probe angebracht war. Die in einigen Fällen noch zusätzlich nach der interferometrischen Methode von TOLANSKI durchgeführten Dickenmessungen ergaben innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmende Werte. Die Schichtdicke lag bei allen Aufdampfproben zwischen 5500 und 7000 Å.

Alle anderen Proben wurden durch Zersetzen von Monosilan ( $\text{SiH}_4$ ) in einer Gasentladung niedergeschlagen. Bei der Herstellung dieses Materials -im folgenden mit Silan-Si bezeichnet- betrugen die Substrattemperaturen 300-330 K, in anderen Fällen 470-520 K. Die nach TOLANSKI bestimmten Schichtdicken lagen zwischen 0,07 und 4,5 µm bei Depositionsraten von 2 bis 10 Å/s. Um kleine Spindichten messen zu können, werden große Mengen an Material benötigt, da die ESR-Signalintensität nur von der absoluten Zahl der Spins abhängt. Größere Mengen an a-Si wurden auf zwei Arten erhalten: einmal durch Vergrößerung der Fläche. Dies wurde erreicht, indem das Silan-Si statt auf Probenträgern auf

das vorher gereinigte Entladungsrohr niedergeschlagen und anschließend abgekratzt und gesammelt wurde. So ergaben sich in einem Herstellungsprozeß bis zu 100 mg a-Si. Dieses Verfahren eignet sich besonders, wenn kein Substrat, z.B. für Leitfähigkeitsmessungen erforderlich ist. Die andere Methode große Mengen a-Si herzustellen, besteht darin, dickere Schichten aufwachsen zu lassen. Sie ist aufwendiger und hat erst in der letzten Zeit zu Erfolgen geführt. Proben bis zu 60  $\mu$ m Dicke wurden freundlicherweise von Herrn J.C. KNIGHTS (Xerox-Palo Alto) sowie von Herrn M. MILLEVILLE zur Verfügung gestellt.

Als Substrate für die amorphen Schichten wurde Quarzglas (Herasil) von 1 mm Dicke und 8-15 mm Kantenlänge benutzt. Glasunterlagen erwiesen sich als ungeeignet, da ihr Widerstand von der gleichen Größenordnung wie der einiger Proben ist. Die für ESR-Messungen bestimmten Quarzsubstrate waren quadratisch mit einer Kantenlänge von ca. 5 mm. Um störende, vom Quarz herührende Signale im ESR-Spektrum zu unterdrücken, wurden die Unterlagen vorher abgeschmolzen.

Da parallel zu den ESR-Messungen jeweils an einer Schicht der gleichen Charge und der gleichen thermischen Vorgeschichte die Leitfähigkeit bestimmt wurde, konnte auf Strukturuntersuchungen verzichtet werden. Der Temperaturverlauf der Leitfähigkeit ist nämlich nach Ergebnissen von ZIMMERER [20] und THEYE et al. [21] ein empfindlicher Nachweis dafür, ob eine Schicht amorph oder teilweise kristallin ist. In einigen Fällen, in denen keine Leitfähigkeitsdaten zu erhalten waren, wurde eine Röntgenbeugungsaufnahme nach dem GUINIER-Verfahren gemacht.

## 2.2. Beschießung mit Ionen und Elektronen

Zur Erzeugung von zusätzlichen Defekten im a-Si wurde eine Reihe von Proben beschossen. Als Projektile dienten  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$  und  $\text{Xe}^{++}$  mit Energien von 40 bis 100 keV, im Falle von  $\text{Xe}^{++}$  200 keV. Beschießungen mit Edelgasionen wurden in Marburg mit einem Massenseparator durchgeführt. Edelgasionen sind chemisch

und elektrisch neutral und haben, soweit bekannt, keinen Einfluß auf die in dieser Arbeit untersuchten physikalischen Eigenschaften. Die Proben wurden während des Beschießens mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Bei Stromdichten von  $10^{12}$  bis  $3 \cdot 10^{13}$  Teilchen  $\text{sec}^{-1}\text{cm}^{-2}$  betrug die Gesamtzahl der eingeschossenen Ionen  $1-5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Die für quantitative Angaben wichtigen Eindringtiefen stammen aus der Literatur [22]; sie sind nach einer Theorie von LINDHARD und Mitarbeiter berechnet. Die ESR gibt im vorliegenden Fall eine unabhängige Methode, die Energie-Reichweiten-Beziehung grob zu überprüfen. Der Beschuß erzeugt im a-Si und im Quarz Signale mit verschiedenen g-Werten. Erscheint im ESR-Spektrum das Quarzsignal, so ist die Eindringtiefe größer als die Schichtdicke. Auf diese Art konnten die Literaturwerte innerhalb der Meßgenauigkeit bestätigt werden.

Beschießungen mit Elektronen einer Energie von 3,0 MeV wurden an der KFA in Jülich durchgeführt. Die Proben wurden dabei mit flüssigem Helium gekühlt. Bei Strömen von  $10-20 \cdot 10^{-6} \text{ A}$  betrug die pro Versuch eingeschossene Zahl an Elektronen  $1-3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ . Da die Eindringtiefe von 3 MeV-Elektronen größer ist als die Dicke der Schicht und Unterlage zusammen, mußte die Schicht, um bei ESR-Untersuchungen störende Signale der Quarzunterlage zu vermeiden, ohne Substrat gemessen werden. Die Schicht wurde deshalb entweder mechanisch oder mit Flußsäure vom Quarz abgelöst.

## 2.3. Meßverfahren

### 2.3.1. Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeit wurde durch Strom-Spannungsmessungen in einem Kryostaten bei einem Druck von  $10^{-5}$  Torr und in einem Temperaturbereich zwischen 100 K und etwa 650 K bestimmt. Als Kontakte dienten Planarelektroden aus Aluminium, in einigen Fällen aus Molybdän; die Spaltbreite betrug je nach Probe 50-500  $\mu\text{m}$ . Die Proben zeigten bei angelegten Spannungen von 1 Volt

durchweg ein ohmsches Verhalten. Der Strom wurde mit einem Elektrometer (Keithley 610C) gemessen. Dabei gestatteten starre Zuleitungen rauscharme Messungen bis etwa  $10^{14} \Omega$ .

Die Leitfähigkeit der untersuchten Proben zeigten im allgemeinen zwei unterschiedliche Bereiche in der Temperaturabhängigkeit. Außer der bei hohen Temperaturen meist aktivierten Leitfähigkeit findet man bei tiefen Temperaturen eine Leitfähigkeit mit einer schwächeren Temperaturabhängigkeit. Diese wird dem Transport von Ladungsträgern über lokalisierte Zustände zugeschrieben. MOTT [23] hat für die Leitfähigkeit über Hoppingprozesse am Fermi-niveau folgende Formel hergeleitet

$$\sigma_H = \sigma_{H_0} \cdot \exp -(T_0/T)^{1/4} \quad (1)$$

mit

$$T_0 \approx 16\alpha^3/k N(E_F) \quad (1a)$$

Wenn die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einen  $(1/T)^{1/4}$ -Verlauf zeigt, wird deshalb im weiteren von Hopping-leitfähigkeit gesprochen.

### 2.3.2. ESR-Messungen

Da im Laufe der Arbeit auf einige Formeln zur Beschreibung der ESR zurückgegriffen wird, sind im folgenden ein paar der wichtigsten zusammengestellt. Bei der ESR studiert man bei einem von außen angelegten Magnetfeld  $H_0$  die Wechselwirkung einzelner ungepaarter Elektronen mit ihrer Umgebung. Der Hamiltonoperator für ein solches Spinsystem läßt sich im allgemeinen Fall unter Weglassung der reinen Kernbeiträge schreiben als [24]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{\text{hyp}} + \mathcal{H}_{\text{so}} + \mathcal{H}_{\text{dip}} + \mathcal{H}_{\text{dia}} \quad (2)$$

$\mathcal{H}_0$  stellt einen durch die kinetische und potentielle Energie der Elektronen bestimmten konstanten Energiebeitrag dar und ist hier nicht weiter von Interesse. Neben dem diamagnetischen

Anteil  $\mathcal{H}_{\text{dia}}$ , enthält der Zeemannterm  $\mathcal{H}_Z$  als einziger das äußere Magnetfeld.  $\mathcal{H}_Z$  ist im allgemeinen mit einem g-Tensor verknüpft. Im isotropen Fall steht dafür ein g-Wert

$$\mathcal{H}_Z = g \cdot \mu_B \cdot H_0 \cdot S_Z \quad (3)$$

Dabei bedeutet  $\mu_B$  das Bohr'sche Magneton und  $S_Z$  die Z-Komponente des Spinvektors. Der Zeemannterm bewirkt im Magnetfeld eine energetische Aufspaltung der Spinzustände, während die anderen Beiträge im Hamiltonoperator, und zwar der Hyperfeinterm  $\mathcal{H}_{\text{hyp}}$ , der Spin-Orbitterm  $\mathcal{H}_{\text{SO}}$  und der dipolare Term  $\mathcal{H}_{\text{dip}}$  diese Aufspaltung modifizieren.

Im Experiment wird ein hochfrequentes  $H_1$ -Feld eingestrahlt und die resonante Energieabsorption zwischen den im Magnetfeld aufgespaltenen Niveaus gemessen. Dabei ist die absorbierte Mikrowellenleistung proportional zum Imaginärteil der dynamischen magnetischen Suszeptibilität

$$P = \frac{1}{2} \omega H_1^2 \chi_2(\omega) V \quad (4)$$

V bedeutet das Volumen des Hohlraumresonators.  $\chi_2(\omega)$  läßt sich für ein System gleichartiger Spins aus den Blochgleichungen [25] ableiten und lautet mit  $\chi_0$  für die statische magnetische Suszeptibilität

$$\chi_2(\omega) = \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (5)$$

Dies ergibt eine Lorentzkurve. Voraussetzung ist, daß für den Sättigungsparameter, d.h. die Größe

$$S = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \quad (6)$$

im Nenner von (5) die Bedingung  $S \ll 1$  gilt. Hierbei bedeutet  $\gamma = g \cdot \mu_B / \hbar$  das gyromagnetische Verhältnis,  $T_1$  die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxations-Zeit und  $T_2$  die transversale Relaxations-Zeit. Bei schwacher Spin-Gitter-Wechselwirkung, d.h. großem  $T_1$ , kommt es zu Sättigungseffekten. So ist z.B. die absorbierte Leistung nicht mehr proportional zu  $H_1^2$ .

Bei den oben aufgeführten Gleichungen (4) und (5) wurde die Absorption als Funktion der Frequenz bei konstant gehaltenem äußeren Magnetfeld  $H_0$  betrachtet. Im Experiment geht man jedoch im allgemeinen umgekehrt vor. Da die Frequenzen im GHz-Bereich schwer zu variieren sind, wird bei konstantem  $\omega_0$  das Magnetfeld geändert.

ESR-Messungen im X-Band, also bei einer Resonanzfrequenz von etwa 9,2 GHz, wurden mit einem Varian E-12 Spektrometer und einer Multi-Purpose-Cavity E-4531 als Resonator durchgeführt. Für Untersuchungen im Q-Band, d.h. bei ca. 35 GHz, stand ein Varian E-15 Spektrometer zur Verfügung. Als ESR-Signal wurde die differenzierte Absorptionskurve  $\partial\chi_2/\partial H$  bei einer Modulationsfrequenz von 100 kHz aufgenommen. Die Modulationsamplitude war bei allen Messungen im Vergleich zur Wendepunktsbreite  $\Delta H_{pp}$  klein und betrug im allgemeinen 0,5 G p-p (peak-to-peak), in einigen Fällen 1,0 G p-p. Um unerwünschte Sättigungseffekte wie Linienverbreiterung zu vermeiden, wurde die Mikrowellenleistung des Klystrons je nach Probe auf entsprechend kleine Werte eingestellt.

Bei Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des ESR-Signals mit Hilfe des von Varian gebauten Variable Temperature Accessory saß die Probe in einem durch den Hohlraumresonator geführten doppelwandigen Quarzrohr und wurde von  $N_2$ -Gas umströmt. Die Temperatur des Trägergases konnte zwischen 100 und 570 K eingestellt werden. Die Genauigkeit der Temperaturregelung für den Probenort betrug hierbei  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

Die Spindichten wurden im X-Band durch Vergleich mit einer Probe bekannter Spinzahl bestimmt. Als Standard diente dabei ein Rubinkristall mit einem definierten Gehalt an  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen. Dieses Verfahren lieferte zunächst die Spinzahlen der Proben. Zusammen mit dem Probenvolumen ergab sich die Spindichte. Die Volumina wurden entweder aus der Geometrie der Proben oder durch Wägung bestimmt. Die g-Werte der Resonanzlinien erhält man nach Gl.(3) durch Messung der Resonanzfrequenz und des

äußeren Magnetfeldes  $H_0$ . Da sich der Magnetfeldabstand zweier Resonanzdurchgänge genauer bestimmen ließ als die absolute Größe des Feldes, wurde eine Eichprobe (0,1 % pitch in KCL) mit bekanntem g-Wert gemeinsam mit der zu untersuchenden Probe gemessen. Bei diesem Vorgehen sind Frequenzmessungen überflüssig.

Die Auswertung der Kurven geschah im allgemeinen per Hand. Dabei war die Bestimmung des Linienformfaktors  $\ell$ , wie er durch die Gleichung

$$I = \ell \cdot \Delta H_{pp}^2 \cdot y'_m \quad (7)$$

definiert ist, allerdings nicht ohne weiteres möglich.  $I$  bedeutet dabei das Integral unter der Absorptionskurve und  $y'_m$  die Höhe der abgeleiteten Absorptionskurve im Maximum. Es wurde folgender Weg beschritten: Durch Mischen von Lorentz- und Gaußkurven gleicher Breite  $\Delta H_{pp}$  erhält man  $\ell$ -Faktoren zwischen  $\ell = 3,628$  (Lorentz) und  $\ell = 1,033$  (Gauß). Diese wurden von einem Rechner zusammen mit der experimentell leicht zugänglichen Größe  $y'_m/F$  für verschiedene Mischungsverhältnisse berechnet.  $F$  ist die Höhe der Meßkurve an den Stellen  $H = H_0 \pm 3/2 \Delta H_{pp}$ . Die Bestimmung des  $\ell$ -Faktors ist dadurch auf das Ausmessen der Kurven an zwei Stellen reduziert. Fragwürdig bleibt aber, ob die Überlagerung von Lorentz- und Gaußkurven die experimentellen Kurven richtig wiedergibt. In einigen Fällen wurde deshalb noch eine andere Methode angewandt. Digitalisierte, auf Lochstreifen gespeicherte Meßkurven wurden von einem Rechner zweimal integriert und der  $\ell$ -Faktor daraus berechnet. Schwierigkeiten ergaben sich durch die endliche Breite des untersuchten Magnetfeldbereiches. Ein Abschneiden der differenzierten Kurven führt nämlich auf zu kleine  $\ell$ -Faktoren. Die Meßkurven wurden deshalb am Rand analytisch wie Lorentzkurven fortgesetzt und die  $\ell$ -Faktoren mit dieser Korrektur bestimmt.

### 3. Meßergebnisse

#### 3.1. Amorphes Silizium

##### 3.1.1. Das ESR-Signal

In den folgenden Abschnitten wird über ESR-Messungen an undotiertem a-Si berichtet. Die Angaben beziehen sich dabei auf Messungen im X-Band. Da vorläufige Beleuchtungsversuche mit einer Wolframfadenlampe unter den gegebenen Versuchsbedingungen keinen erkennbaren Effekt zeigten, wurden sie nicht weiter verfolgt. a-Si besitzt in dem hier untersuchten Bereich von  $g = 1,87$  bis  $g = 2,15$  nur eine Resonanzlinie. Die Lage ist mit  $g = 2,0055 \pm 0,0005$  innerhalb der Meßgenauigkeit bei allen Proben gleich. Sie zeigte sich insbesondere als unabhängig von den Präparationsbedingungen, der thermischen Behandlung und der Spindichte. Die Resonanzlinie ist winkelunabhängig und bei den meisten Proben innerhalb feststellbarer Grenzen symmetrisch. Bei Silan-Si deutet sich bei Spindichten unter  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  aber eine Unsymmetrie mit einem etwas stärkeren Linienbeitrag auf der unteren Hälfte des Magnetfeldes an. Alle anderen ESR-Parameter variieren von Probe zu Probe und werden weiter unten gesondert behandelt.

##### 3.1.2. Spindichte und Leitfähigkeit

Die in dieser Arbeit untersuchten a-Si Schichten sind auf unterschiedliche Art hergestellt und behandelt worden. Sie besitzen je nach Probenpräparation auch verschiedene Eigenschaften, wie sie sich z.B. in der Größe der Spindichte oder in der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit widerspiegeln.

Zum Vergleich sind in Abb.1 in der oberen Hälfte die Spindichten für eine Reihe von Proben über der Tempertemperatur aufgetragen. Die Kurven 1,2,3 und 4 stellen Messungen an Aufdampfschichten dar. Im ungetemperten Zustand sind bei diesen Proben die Spindichten hoch, z.B. bei den Proben 1 und 3 etwa  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ; sie nehmen aber mit dem Tempnern ab. Bei Silan-Si hängen die Spindichten stark von der Substrattemperatur während des Her-

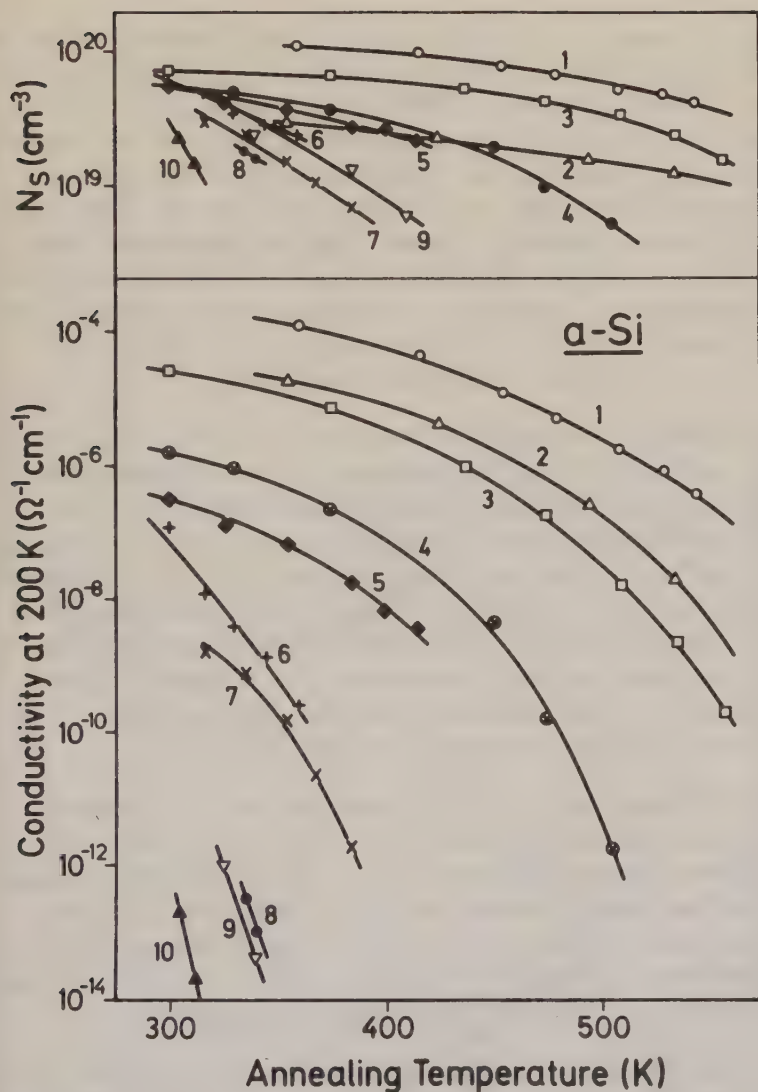


Abb.1 : Temperaturabhängigkeit der bei Zimmertemperatur bestimmten Spin-dichte (oben) und der Leitfähigkeit bei 200 K (unten) für verschiedene Proben. (1-4): Aufdampfsilizium ( $T_s = 350\text{-}370 \text{ K}$ ,  $p = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ ) mit Aufdampfzeiten von 65, 150, 150 und  $11\frac{1}{2} \text{ s}$ ; (5-7) und (10): Silan-Si ( $T_s = 500 \text{ K}$ ) nach Beschuß mit 200 keV Xe $^{++}$  (Kurve 5), 100 keV He $^{+}$  (Kurve 6), 40 keV He $^{+}$  (Kurve 7) bzw. 3,0 MeV Elektronen (Kurve 10); (8-9): Silan-Si ( $T_s = 325\text{-}330 \text{ K}$ ).

stellungsprozesses ab. Wird das Silan-Si bei Temperaturen etwas oberhalb 300 K niedergeschlagen, so erhält man Spindichten von einigen  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , Kurven 8 und 9, die sich deutlich schneller wegtempern lassen als bei Aufdampfmaterial. Ebenso wie Tempern führt auch eine Erhöhung der Substrattemperatur zu einer Verringerung der Spindichte. Bei Silan-Si, das bei  $T_s = 500 \text{ K}$  in dünnen Schichten hergestellt wurde, ist die Spindichte nicht mehr zu messen. Beschuß mit Edelgasionen oder Elektronen hebt die Spindichte aber deutlich an. So wurde Probe 5 mit  $\text{Xe}^{++}$  von 200 keV, Probe 6 und 7 mit  $\text{He}^+$  von 100 keV bzw. 40 keV und Probe 10 mit Elektronen von 3,0 MeV beschossen.

An Proben jeweils der gleichen Charge wurden parallel zu den Spindichtemessungen auch Leitfähigkeitsuntersuchungen durchgeführt. Während bei den hier vorgestellten Proben die Spindichten innerhalb eines Bereiches von etwa  $1 \frac{1}{2}$  Zehnerpotenzen liegen, gibt es in den Leitfähigkeitsdaten wesentlich größere Unterschiede. Dies zeigt die Auftragung in der unteren Hälfte der Abb.1. Hier wurde die bei 200 K bestimmte Leitfähigkeit wiederum als Funktion der Tempertemperatur dargestellt. Man beachte, daß die logarithmische Ordinate um einen Faktor 2 gegenüber der Auftragung darüber gestaucht ist.

Es sind 3 Gruppen von Proben zu unterscheiden: die Aufdampfschichten mit großer, die Silan-Schichten mit kleiner Leitfähigkeit und die beschossenen Proben. Letztere nehmen in den Eigenschaften eine Mittelstellung ein, sowohl was die Größe der Leitfähigkeit angeht als auch in der Abhängigkeit von der Tempertemperatur. Allgemein zeigt sich hier, daß a-Si sich um so besser tempern läßt, je kleiner die Leitfähigkeit ist.

Trotz der großen Unterschiede im Absolutwert gibt es bei allen diesen Proben aber einige Gemeinsamkeiten im Leitfähigkeitsverhalten. Als Beispiel sind in Abb.2 die an zwei verschiedenen Schichten gemessenen Temperaturabhängigkeiten dargestellt. Die Kurven wurden bei einzelnen Temperstufen erhalten. Probe 1 ist eine relativ schnell mit  $150 \text{ Å/s}$  aufgedampfte Schicht, Probe 2 eine bei  $T_s = 325 \text{ K}$  hergestellte Silan-Schicht. In der  $1/T$ -

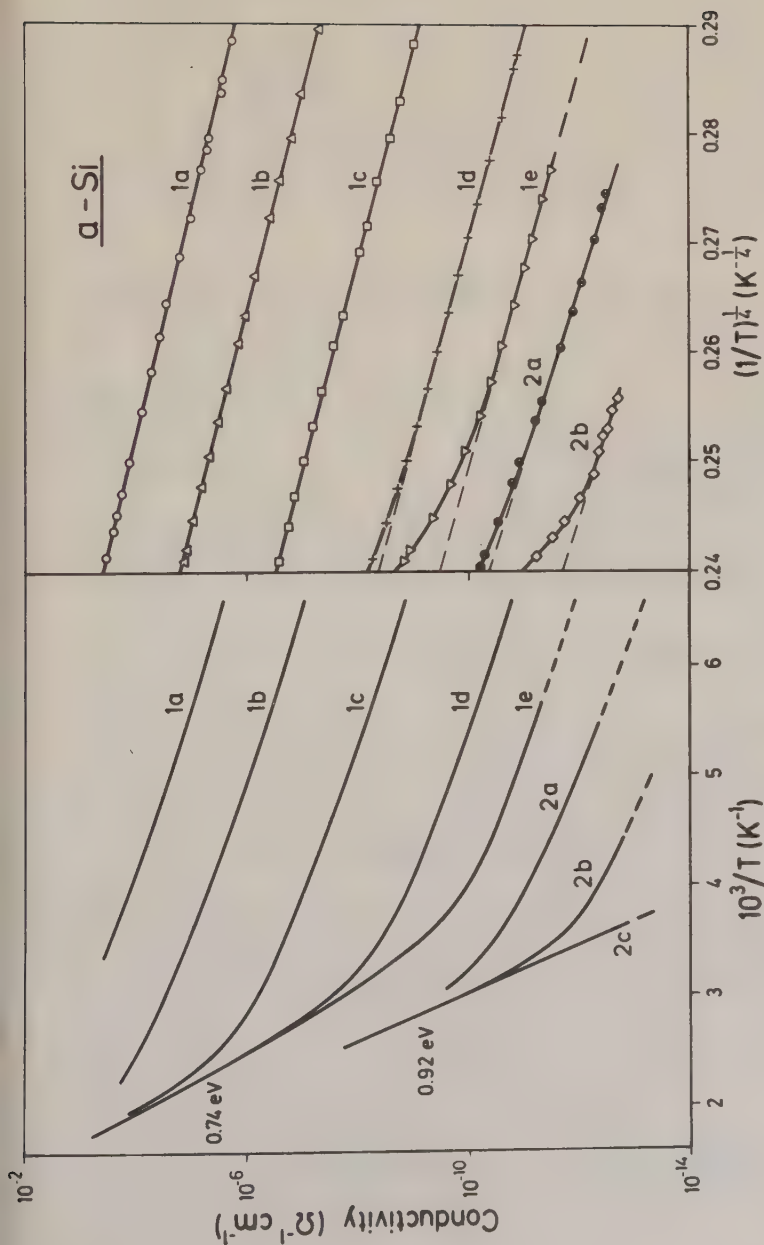


Abb. 2 : Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von zwei a-Si Schichten, links über  $(1/T)$  und rechts über  $(1/T)^{1/4}$ .  
 Probe 1: Aufdampfsilizium ( $T_g = 370$  K,  $r = 150$  Å/s,  $p = 4 \cdot 10^{-6}$  Torr); (1a-1e): Temperaturstufen  $T_A = 370$  K, 435 K, 510 K, 560 K bzw. 595 K.

Probe 2: Silan-Si ( $T_g = 325$  K,  $r = 2,5$  Å/s); (2a): ungetempert; (2b, 2c):  $T_A = 340$  K bzw. 400 K.

Darstellung in der linken Bildhälfte ergibt sich bei hohen Temperaturen in einem noch von der Temperstufe abhängigen Bereich ein aktiviertes Verhalten mit Aktivierungsenergien von 0,74 eV bzw. 0,92 eV. Bei tiefen Temperaturen dagegen findet man für beide Proben leicht gekrümmte, nahezu parallele Kurven. Hier treten die starken Leitfähigkeitsunterschiede auf. So ist die Leitfähigkeit der Aufdampfschicht im ungetemperten Zustand um mehr als 7 Größenordnungen höher als beim Silan-Si, vgl. Kurven 1a und 2a.

Trägt man, wie in der rechten Bildhälfte geschehen, die Leitfähigkeitsdaten gegen  $(1/T)^{1/4}$  auf, so ergeben sich fast parallele Geraden. Die Leitfähigkeiten dieser beiden unterschiedlich hergestellten Proben lassen sich also zumindest bei tiefen Temperaturen durch ein  $(1/T)^{1/4}$ -Gesetz beschreiben, wie es MOTT für Hoppingleitfähigkeit angibt (Gl.1). Aus den Steigungen dieser Auftragung erhält man  $T_0$ -Werte von  $1,5 \cdot 10^8$  K bei der Aufdampfschicht bis  $4,6 \cdot 10^8$  K beim Silan-Si. Die  $\sigma_0$ -Werte der Hoppingformel ergeben sich zu  $1,4 \cdot 10^8$  bis  $6,4 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.3. Temperaturabhängige Linienbreite

Bei ESR-Messungen ist neben der Spindichte besonders die Linienbreite von Interesse. Sie erweist sich bei einigen Proben mit hoher Hoppingleitfähigkeit und großer Spindichte als temperaturabhängig. Bisher konnte eine solche temperaturabhängige Breite nur bei Aufdampfschichten beobachtet werden. Als Beispiel sind in Abb.3 die Ergebnisse einer bei 355 K mit 35 Å/s aufgedampften Schicht aufgetragen, dessen Spindichte  $8,5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$  beträgt. Die untere Kurve zeigt die Breite  $\Delta H_{pp}$  doppellogarithmisch über der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen ist  $\Delta H_{pp}$  mit 4,6 G etwa konstant und wächst oberhalb 150 K bis auf Werte von 6,5 G bei 350 K an. Man kann, wie durch die Abbildung erklärt wird, die Breite auch schreiben als  $\Delta H_{pp}(T) = \Delta H_{pp}(0) + \delta H_{pp}(T)$ .  $\Delta H_{pp}(0)$  bezeichnet hierbei den temperaturunabhängigen Anteil der Linienbreite.

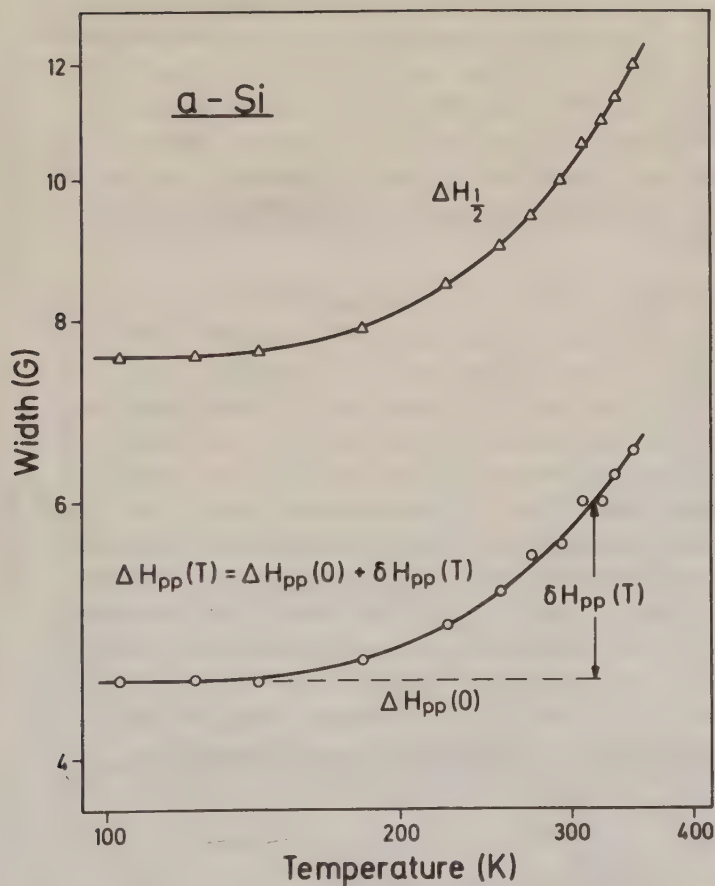


Abb.3 : Temperaturabhängigkeit der Linienbreite bei einer Aufdampfschicht ( $T_s = 355$  K,  $r = 35$  Å/s,  $p = 5 \cdot 10^{-6}$  Torr),  $N_s = 8,5 \cdot 10^{19}$  cm $^{-3}$ .  
 unten: Wendepunktsbreite  $\Delta H_{pp}$ .  
 oben: Halbwertsbreite  $\Delta H_{1/2}$  (wurde nach Integration des Meßsignals erhalten).

Nicht nur  $\Delta H_{pp}$  ist temperaturabhängig, sondern auch die Halbwertsbreite  $\Delta H_{1/2}$  des Absorptionssignals, wie an der oberen Kurve zu sehen.  $\Delta H_{1/2}$  ist größer  $\Delta H_{pp}$ , beide verhalten sich aber ähnlich als Funktion der Temperatur. Da die Werte der Halbwertsbreite durch Integration der Meßkurven erhalten wurden, und sie folglich nicht so leicht zugänglich waren wie die von  $\Delta H_{pp}$ , wird im folgenden von der letzten Größe berichtet.

In Abb.4, Teilbild b, ist für die Aufdampfschicht 1 aus Abb.1 die Breite als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Spindichten aufgetragen. Die Kurven 1 bis 4 wurden nach Temperung zwischen 360 und 510 K gemessen. Im ungetemperten Zustand, Kurve 1, wächst die Linienbreite mit steigender Temperatur im gesamten Meßbereich beträchtlich an, besonders bei hohen Temperaturen. Mit Verringerung der Spindichte durch Tempern wird der Anstieg nach höheren Temperaturen verschoben. Gleichzeitig verlaufen die Kurven steiler. Die Linienbreite nimmt also bei hoher Temperatur mit dem Tempern ab. Unterhalb 100 K ist die Breite jedoch kaum von der Spindichte abhängig. Sie besitzt hier für alle Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit einen Wert von 4,7 G. Dieser Wert erstreckt sich bei den höheren Temperzuständen zu jeweils höheren Temperaturen. So zeigt Kurve 4 eine temperaturunabhängige Breite  $\Delta H_{pp}$  bis etwa 250 K.

#### 3.1.4. Temperaturunabhängige Linienbreite

Alle hier untersuchten Si-Proben zeigen zumindest bei tiefen Temperaturen eine temperaturunabhängige Linienbreite  $\Delta H_{pp}(0)$ , wie sie durch Abb.3 definiert ist. Der Temperaturbereich, in dem  $\Delta H_{pp}(0)$  auftritt, hängt bei Aufdampfsilizium allerdings vom Temperzustand ab, siehe Abb.4. Er dehnt sich mit zunehmender Temperatempertemperatur weiter nach höheren Temperaturen hin aus. Aufgedampftes Silizium, das bei kleiner Aufdampftrate oder bei schlechtem Vakuum hergestellt wurde, besitzt ebenso wie beschossenes und unbeschossenes Silan-Si im gesamten untersuchten Temperaturbereich jeweils eine konstante Breite.

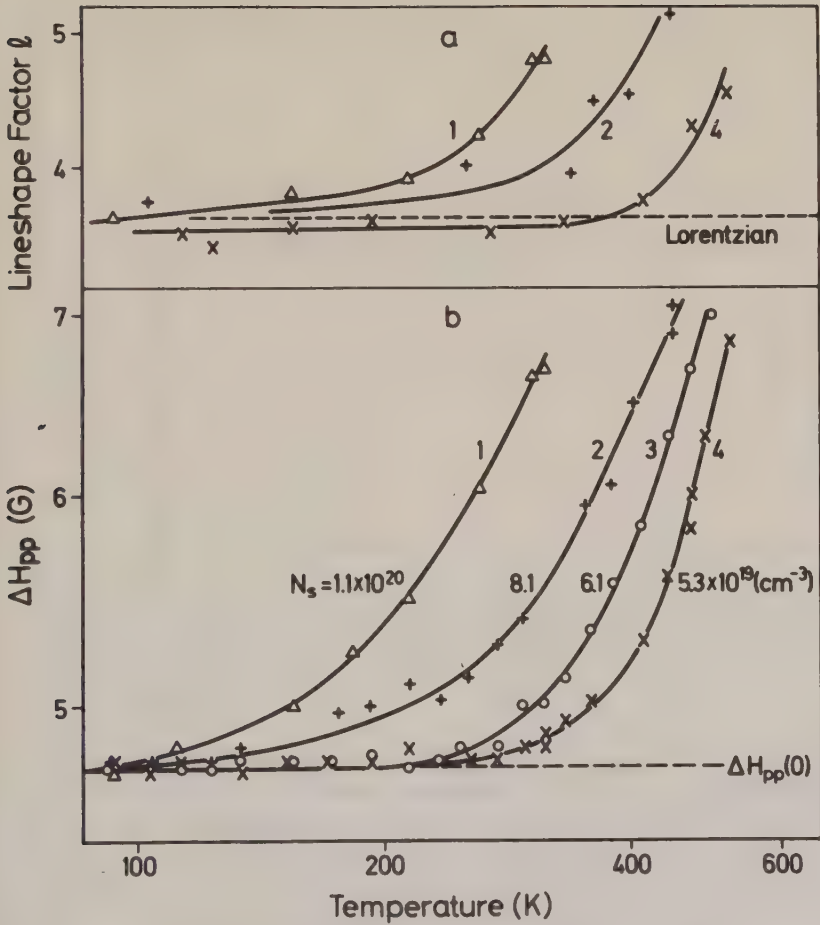


Abb.4 : Temperaturabhängigkeit a) des Linienformfaktors  $\ell$  und b) der Linienbreite einer Aufdampfschicht ( $T_s = 360$  K,  $r = 65$  Å/s,  $p = 4,5 \cdot 10^{-6}$  Torr). (1-4): verschiedene Temperstufen.

Die Breite  $\Delta H_{pp}(0)$  ist von den Präparationsbedingungen abhängig, ferner ändert sie sich bei manchen Schichten mit dem Tempern und der dabei abnehmenden Spindichte. In Abb.5 sind deshalb die Linienbreiten einer Reihe von Proben über der dazu-

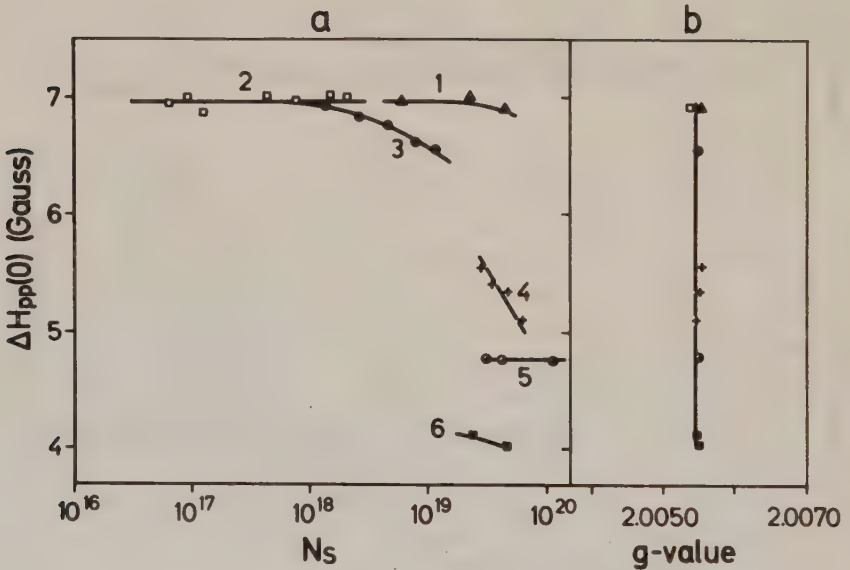


Abb.5 : a) Temperaturunabhängige Linienbreite  $\Delta H_{pp}(0)$  über der dazugehörigen Spindichte  $N_s$  für eine Reihe von Proben.  $N_s$  wurde jeweils durch Tempern verändert.

(1): Silan-Si ( $T_s = 325$  K); (2-4): Silan-Si ( $T_s = 500$  K) nach Beschuss mit Elektronen einer Energie von 3,0 MeV (2 und 3) bzw. mit He<sup>+</sup>-Ionen einer Energie von 100 keV (4); (5): Aufdampfsilizium ( $T_s = 360$  K,  $r = 65$  Å/s,  $p = 4,5 \cdot 10^{-6}$  Torr); (6): durch Beschuss mit Ne-Ionen amorphisiertes Si [26].  
b) Die Breite  $\Delta H_{pp}(0)$  dieser Proben als Funktion des g-Wertes.

gehörigen Spindichte aufgetragen. Es fallen 2 Bereiche auf. Unterhalb einer Spindichte von  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> wird eine von der Spindichte unabhängige Breite von 7 G gefunden. Kurve 2 wurde an Silan-Si gemessen, das mit Elektronen beschossen war. Im anderen Spindichtebereich oberhalb  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> existieren Linienbreiten von 4 bis 7 G. So zeigt z.B. die aufgedampfte Probe 5 zwischen  $3 \cdot 10^{19}$  und  $1,1 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> eine spindichte-

unabhängige Breite von 4,75 G. Die kleinste an a-Si gemessene Breite von 4 G stammt von der Probe 6, die von MÜLLER und KALBITZER zur Verfügung gestellt wurde [26]. Es handelt sich hierbei um kristallines Material, das durch Beschuß mit Ne-Ionen einer Energie von 150-450 keV amorphisiert wurde. Die Linienbreiten von beschossenem Silan-Si nehmen in diesem Spindichtebereich eine Zwischenstellung ein. Außerdem werden sie beim Tempern mit abnehmender Spindichte größer. Probe 3 wurde mit Elektronen, Probe 4 mit  $\text{He}^+$ -Ionen von 100 keV beschossen.

Im Teil b dieser Abb.5 sind für die verschiedenen Proben die g-Werte der Linie mit angegeben. Die Auftragung zeigt einen innerhalb der Meßgenauigkeit konstanten g-Wert von  $g = 2,0055$  für alle Linien.

### 3.1.5. Linienform

Eine weitere von der Präparation sowie der Meßtemperatur abhängige Eigenschaft der ESR-Linien ist die Linienform. Abb.6 zeigt als Beispiel drei experimentelle Resonanzkurven zusammen mit den Ableitungen einer Lorentz- (gestrichelt) und einer Gaußkurve (strichpunktiert). Alle Kurven sind auf gleiche Breite  $\Delta H_{pp}$  und gleiche Höhe  $y'_m$  normiert. Sie verlaufen in den Fällen 2 und 3 zwischen der Lorentz- und der Gaußkurve. Das gilt einmal für unbeschossenes Silan-Si, Kurve 3. Aufdampfsilizium hingegen besitzt ESR-Linien, die in manchen Fällen etwas unter einer Lorentzkurve, in anderen aber darüber liegen. So wurde Kurve 2 an Aufdampfmaterial bei 100 K gemessen, Kurve 1 an der gleichen Probe bei 335 K. Die Linienform und damit der über Gleichung (7) definierte Linienformfaktor  $\lambda$  kann also stark variieren.

Wie in der oberen Hälfte von Abb.4 zu sehen ist, ändert sich der  $\lambda$ -Faktor bei einigen Aufdampfproben mit der Temperatur. Diese Änderung hängt offensichtlich mit der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite zusammen, denn einmal treten beide nur zusammen auf und zum anderen verhalten sich  $\lambda$  und  $\Delta H_{pp}$  ähnlich. In Abb.7 ist deshalb der  $\lambda$ -Faktor über der Breite aufgetragen.

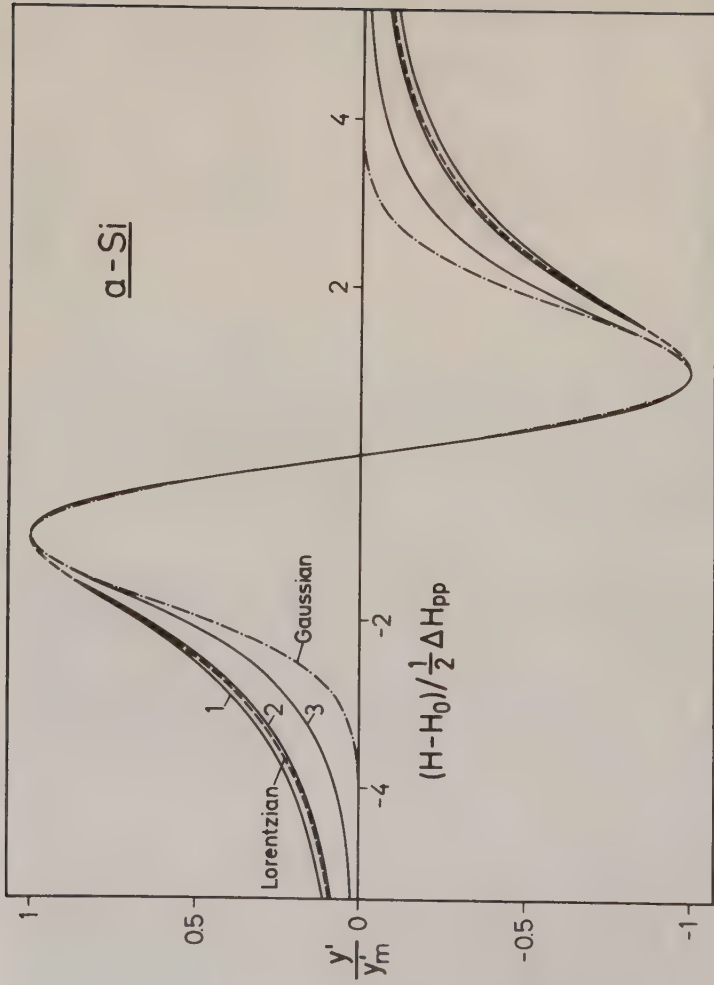


Abb.6 : Drei experimentell gefundene und auf gleiche Höhe und Breite normierte ESR-Kurven zusammen mit den Ableitungen einer Lorentz- und einer Gaußkurve.  
 (1,2): Aufdampfsilizium ( $T_s = 365$  K,  $r = 37$  Å/s,  $p = 4 \cdot 10^{-6}$  Torr) einmal bei 335 K (Kurve 1) und einmal bei 100 K (Kurve 2) gemessen. (3): Silan-Si ( $T_s = 330$  K) bei 100 K gemessen.

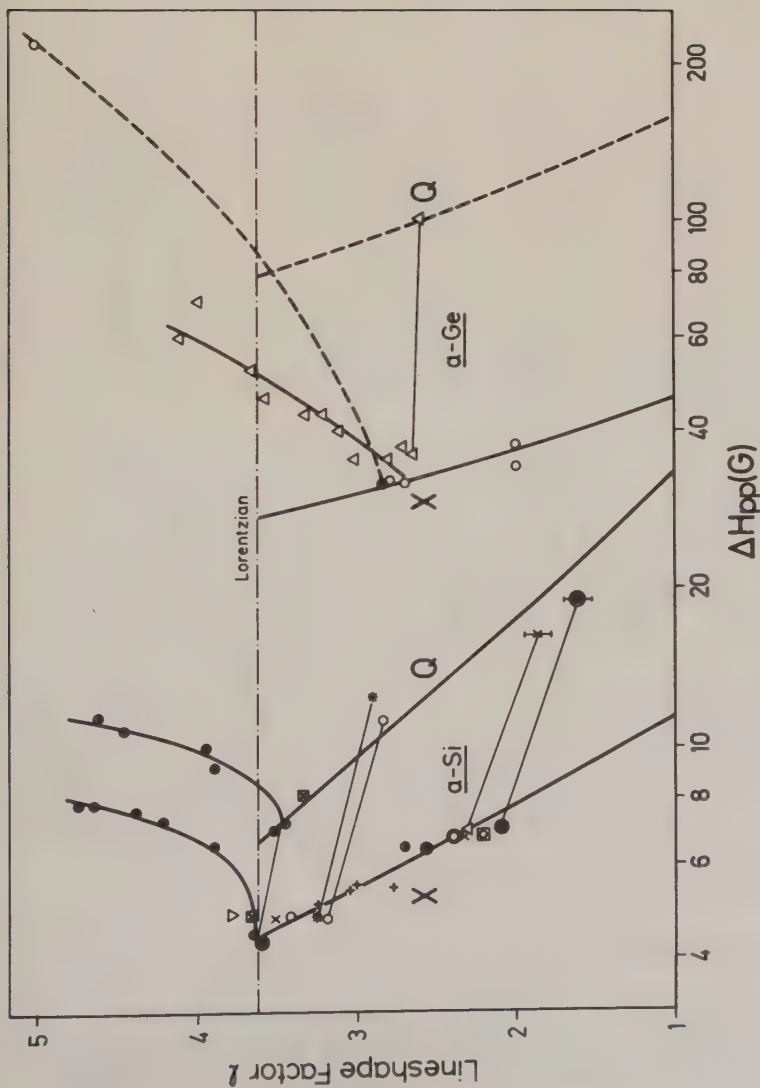


Abb. 7 : Linienformfaktor  $L$  als Funktion der Linienbreite  $\Delta H_{pp}$  für  $a-Si$  (links) und  $a-Ge$  (rechts). Messungen bei verschiedenen Resonanzfrequenzen sind durch  $\times$  (X-Band) und  $\circ$  (Q-Band) bezeichnet. Die durch Kreise symbolisierten Meßwerte bei  $a-Ge$  stammen von CONNELL und PAWLIK [29].

Die Kurve links oben gibt die Messungen aus der Temperaturabhängigkeit für eine Temperstufe wieder und zeigt einen mit wachsender Breite zunehmenden Formfaktor, der deutlich über den einer Lorentzkurve hinausgeht. Bei tiefen Temperaturen dagegen ist die Breite temperaturunabhängig, und  $\lambda$  kann unter den Lorentzwert sinken.

Zieht man zur Charakterisierung unterschiedlicher Proben deren Breite  $\Delta H_{pp}(0)$  heran, so erhält man für die Linienform als Funktion dieser Breite die Kurve links unten. Die größten  $\lambda$ -Faktoren liegen nahe dem einer Lorentzkurve mit  $\lambda = 3,63$  und wurden an Aufdampfschichten mit kleinen Breiten gefunden. Bei Silan-Schichten mit Breiten um 7 G ist  $\lambda = 2,0-2,25$ . Mit Edलगationen beschossene Silan-Proben nehmen wiederum eine Zwischenstellung ein. Als bemerkenswertes Ergebnis findet man also, daß sich in der Auftragung von  $\lambda$  über  $\Delta H_{pp}(0)$  offensichtlich alle so unterschiedlich hergestellten Si-Proben durch eine Kurve darstellen lassen.

Da die genaue Bestimmung des  $\lambda$ -Faktors, wie schon in Abschnitt 2.3.2. diskutiert, nicht ganz einfach ist, sind in Abb.8 zum Vergleich die nach zwei Verfahren bestimmten  $\lambda$ -Faktoren einer Reihe von Proben über der dazugehörigen Breite aufgetragen. Bei Kurve 1 wurde  $\lambda$  über die numerische Integration mit einem Rechner erhalten. Bestimmt man  $\lambda$  aus den Kurvengrößen  $y'_m$  und  $F$ , so ergibt sich für die gleichen Proben die Kurve 2 mit den offenen Symbolen. Die Unterschiede in  $\lambda$ , wie sie sich durch die beiden Bestimmungsverfahren ergeben, sind bei hohen  $\lambda$ -Faktoren relativ gering, werden aber mit abnehmendem  $\lambda$  größer. Trotzdem ergibt sich für beide Kurven eine qualitative Übereinstimmung im Kurvenverlauf. Deshalb wurde des einfacheren Verfahrens wegen  $\lambda$  in Abb.7 nach Methode 2 angegeben.

### 3.1.6. Sättigungsverhalten

Bei der Aufnahme eines ESR-Signals kann bei hohen eingestrahnten Mikrowellenleistungen Sättigung auftreten. Diese hängt mit der Größe der Relaxationszeit  $T_1$  zusammen, vgl. Abschnitt

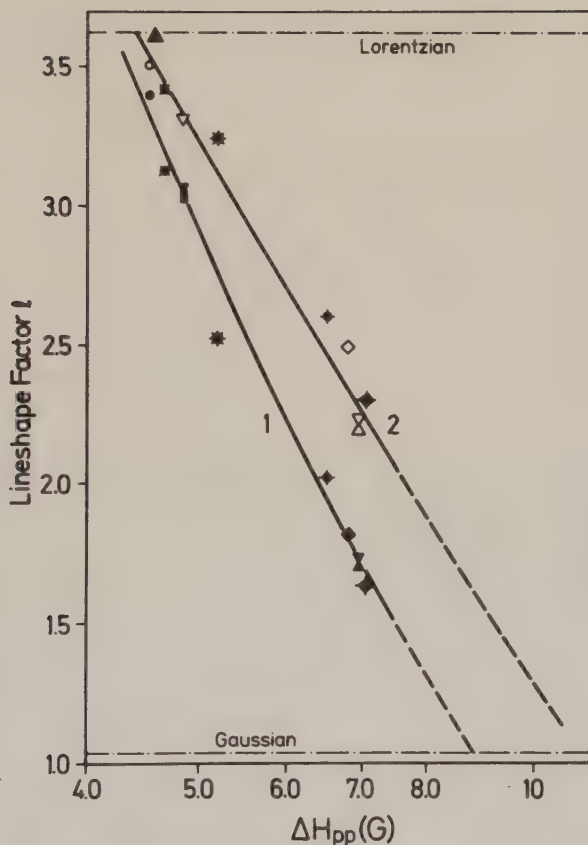


Abb.8 : Die nach zwei Methoden bestimmten Linienformfaktoren  $l$  über der Linienbreite  $\Delta H_{pp}(0)$ .

Kurve 1 (ausgefüllte Symbole): Berechnung von  $l$  über die zweifache Integration der Meßkurve; Kurve 2: Bestimmung von  $l$  über die aus dem Signal entnommenen Größen  $y'_m$  und  $F$  (siehe Abschnitt 2.3.2.).

2.3.2. Zu den bei einsetzender Sättigung zu beobachtenden Effekten gehört einmal eine Zunahme der Breite. Andererseits weicht die Amplitude der abgeleiteten Absorptionskurve  $y'_m$  von einer Abhängigkeit proportional zum  $H_1$ -Feld der Mikrowelle ab. Da letztere Größe  $y'_m$  besser zu messen ist, als eine Änderung in  $\Delta H_{pp}$  wurde sie zur Beschreibung der Sättigung in den folgenden Fällen herangezogen. Sättigungseffekte traten bei

fast allen untersuchten Proben auf. Sie zeigten sich aber einmal abhängig von der speziellen Präparation und thermischen Vorgeschichte der Proben und zum anderen von der Meßtemperatur.

Als Beispiele sind in Abb.9 die bei Zimmertemperatur aufgenommenen Sättigungskurven von zwei unterschiedlich hergestellten Proben gegenübergestellt. Die Kurven im oberen Teilbild stammen von Silan-Si, das bei 500 K niedergeschlagen und anschließend mit  $\text{He}^+$ -Ionen einer Energie von 100 keV beschossen wurde. Die Signalamplitude, hier in relativen Einheiten von  $y'_m$  angegeben, ist bei kleinen Mikrowellenleistungen proportional zur Wurzel aus der Leistung, also ungesättigt. Sie weicht beim Sättigen von der in dieser Darstellung linearen Beziehung ab und besitzt bei höherer Leistung ein Maximum. Nach dem Tempern und bei dadurch verringerter Spindichte wird sowohl das Abweichen vom ungesättigten Verhalten als auch das Maximum in  $y'_m$  zu kleinerer Mikrowellenleistung verschoben, hier durch die gestrichelte Gerade angedeutet. Dagegen zeigen die Sättigungskurven von unbeschossenem Silan-Si, das aber bei einer Substrattemperatur von 325 K aufgebracht war, ein deutlicher ausgeprägtes Maximum, das zudem bei kleinerer Mikrowellenleistung liegt, siehe unteres Teilbild. Nach dem Tempern und einer damit verknüpften Absenkung der Spindichte auf  $N_s = 2,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ändert sich an den Sättigungskurven außer einer Parallelverschiebung in  $y'_m$  nichts mehr.

Da bei einem Relaxationsprozeß sowohl der Spin umklappt als auch Energie abgeführt werden muß, hängt bei der Spin-Gitter-Relaxation die Zeit  $T_1$  von der Phononenbesetzungszahl ab. Letztere ist temperaturabhängig und führt dazu, daß mit abnehmender Temperatur die Zeit  $T_1$  länger wird und die Sättigung früher eintritt. Aus Meßgründen konnte hier  $T_1$  selbst nicht bestimmt werden -dazu benötigt man das mittlere  $H_1$ -Feld am Probenort- wohl aber dessen Temperaturabhängigkeit. Sie wurde in einigen Fällen über die Sättigungsmethode [27] gemessen und ergab  $1/T \propto T^x$  mit  $x$  zwischen 1,75 und 2,55 in einem Temperaturbereich von 100 bis 400 K.

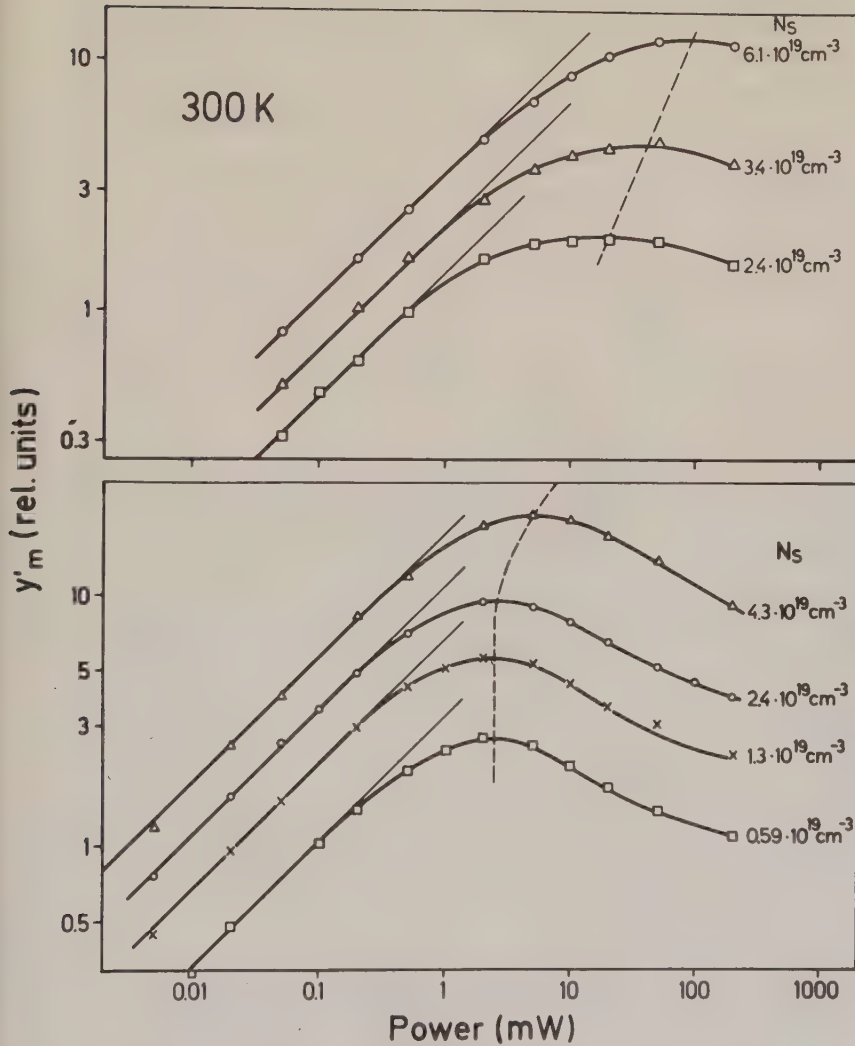


Abb.9 : Sättigungsverhalten des ESR-Signals bei 300 K für zwei Silan-Proben. Aufgetragen ist die Signalamplitude  $y'_m$  als Funktion der eingestrahlten Mikrowellenleistung. Die Kurven wurden bei verschiedenen Temperstufen gemessen.  
oben: Silan-Si ( $T_s = 500$  K) nach Beschuss mit 100 keV  $\text{He}^+$ -Ionen.  
unten: Silan-Si ( $T_s = 325$  K) unbeschossen.

Aufdampfsilizium zeigte sich bei Zimmertemperatur über nahezu dem gesamten zur Verfügung stehenden Bereich der Mikrowellenleistung ungesättigt. Um aber unterschiedlich hergestellte Proben miteinander vergleichen zu können, wurde bei 100 K gemessen. In Abb.10 sind im Teilbild a drei in der Höhe  $y'_m$  aufeinander normierte Sättigungskurven zusammengestellt, die obere stammt von einer Aufdampfschicht, die mittlere von dem beschossenen Silan-Si aus Abb.9, und die untere wurde an einer bei 330 K hergestellten Silan-Probe gemessen. Beim Übergang von der Aufdampfschicht zur unteren Kurve ändert sich deutlich die Lage des Maximums. Dies ist ein wichtiges Ergebnis. Die Stärke der Spin-Gitter-Wechselwirkung ist also offensichtlich von der Präparation abhängig, wie die Proben 1 und 2 bei ungefähr gleicher Spindichte zeigen.

In Teilbild b sind diese Ergebnisse noch einmal anders aufgetragen. Zur Charakterisierung der einzelnen Proben wurden die Breiten  $\Delta H_{pp}(0)$  herangezogen. Das Bild stellt die Sättigungsleistung als Funktion der Breite dar. Dabei wurden als Sättigungsleistung einmal die Lage des Maximums von  $y'_m$  genommen, obere Kurve, und zum anderen die Stelle, an der die Sättigungskurve um 10 % vom linearen Verlauf im Teilbild b abweicht. Bei dem Silan-Si (6,75 G) ist die Sättigungsleistung am kleinsten, und die beiden Kurven liegen dicht zusammen. Zum Aufdampfsilizium (4,8 G) hin wächst die Sättigungsleistung an, d.h.  $T_1$  nimmt ab; außerdem wächst der Abstand der beiden Kurven, was auf einen inhomogeneren Sättigungsverlauf hinweist.

### 3.1.7. Messungen im Q-Band

Die Frage nach den Ursachen für die Linienbreite stellt ein wichtiges Problem dar. Um festzustellen, inwieweit die Linienbreite durch das von außen angelegte Magnetfeld bestimmt ist, geht man zu einem anderen Magnetfeld  $H_0$  über. Es wurden deshalb Messungen im Q-Band, also einer Resonanzfrequenz von 35 GHz durchgeführt.

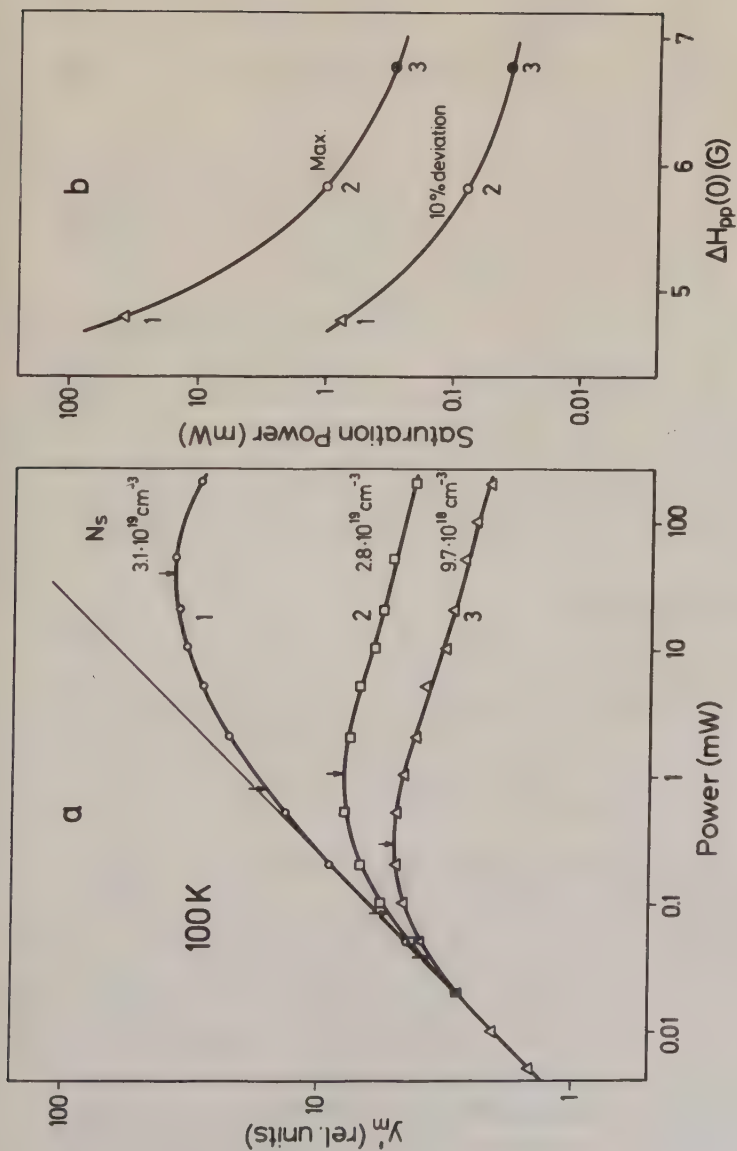


Abb.10 : Sättigungsverhalten des ESR-Signals bei 100 K für drei verschiedene Proben. (1) Aufdampfsilizium ( $T_s = 360 \text{ K}$ ,  $r = 65 \text{ g/s}$ ,  $p = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ ) bei 620 K getempert; (2) Silan-Si ( $T_s = 500 \text{ K}$ ) nach Beschuss mit 100 keV  $\text{He}^+$ -Ionen; (3) Silan-Si ( $T_s = 330 \text{ K}$ ) unbeschossen.

a) Auftragung wie in Abb.9. Die Amplituden  $y'_m$  wurden aufeinander normiert.

b) Zusammenhang zwischen Sättigungsleistung und Linienbreite  $\Delta H_{pp}(O)$  bei den drei Proben.

Abb.11 zeigt in der unteren Hälfte als Beispiel Messungen an Aufdampfmaterial, und zwar wurde die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite sowohl im X- als auch im Q-Band bestimmt. Als wichtiges Ergebnis findet man eine Vergrößerung der Breite beim Übergang zum höheren Magnetfeld. Wie im X-Band ist eine Temperaturabhängigkeit auch im Q-Band vorhanden. Hier hat aber der Bereich der temperaturunabhängigen Breite zugenommen.

Die Ergebnisse für eine Reihe von Proben sind in der schon bekannten Abb.7 als Linienformfaktor  $\ell$  über der Breite  $\Delta H_{pp}$  aufgetragen. Es ergeben sich hier ganz ähnliche Verhältnisse wie im X-Band: man findet sowohl einen Anstieg von  $\ell$  über den Lorentzwert bei der temperaturabhängigen Breite als auch Linienformen, die mit zunehmender Breite  $\Delta H_{pp}(O)$  gaußförmiger werden. Zusammengehörige Messungen an der gleichen Probe im X- und Q-Band sind durch Geraden miteinander verbunden. Sie zeigen einmal die Abnahme des  $\ell$ -Faktors bei Messung im Q-Band. Andererseits variiert das Verhältnis  $\Delta H_{pp}(O)^Q / \Delta H_{pp}(O)^X$ . Es ist beim Aufdampfsilizium, das auch die geringsten Breiten zeigt, mit ca. 1,6 am kleinsten, bei Silan-Si mit etwa 2,7 am größten.

### 3.2. Amorphes Germanium

In dieser Arbeit sollten ausschließlich die Eigenschaften des a-Si untersucht werden. Da sich aber herausgestellt hat, wie wichtig Messungen an jeweils einer Probe sowohl im X- wie im Q-Band sind, sollen in diesem Zusammenhang noch einige Ergebnisse für a-Ge berichtet werden.

Abb.11 zeigt in der oberen Hälfte die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite im X- und Q-Band an freitragendem ca. 20 $\mu$ m dicken Aufdampfmaterial, das von BARNÄ und Mitarbeitern [28] zur Verfügung gestellt wurde. Der g-Wert der Resonanzlinie ist  $g = 2,019 \pm 0,002$ . Ein wesentlicher Unterschied zum a-Si besteht in der deutlich größeren Linienbreite. Beim Übergang zum Q-Band nimmt  $\Delta H_{pp}(O)$  von 35 G auf 102 G zu, also um einen Faktor von etwa 2,9. In der Darstellung  $\ell$  über  $\Delta H_{pp}$  in Abb.7

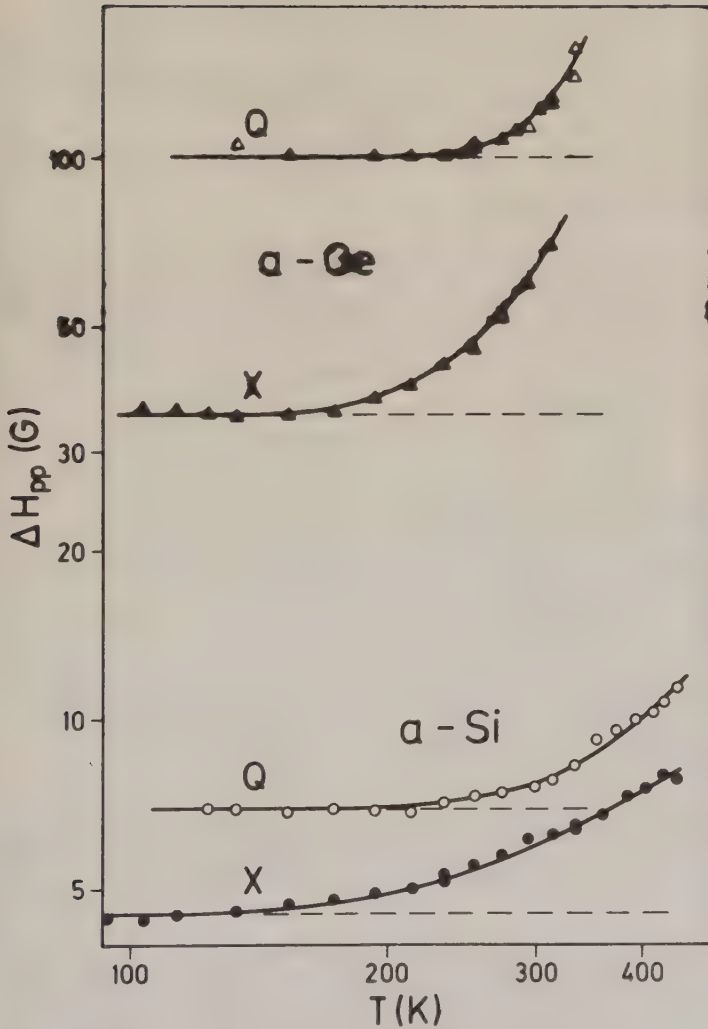


Abb.11 : Temperaturabhängigkeit der Linienbreite  $\Delta H_{pp}$  im X- und Q-Band für  $a\text{-Si}$  (unten) und  $a\text{-Ge}$  (oben).

sind diese Messungen durch Dreiecke symbolisiert. Leider war es nicht möglich, hierfür auch verlässliche  $\alpha$ -Werte im Q-Band zu erhalten. Die anderen miteingezeichneten Punkte stammen von

CONNELL und PAWLIK [29]. Bei der temperaturabhängigen Breite gehen die  $\lambda$ -Werte sowohl unserer Messungen als auch der von CONNELL über den einer Lorentzkurve hinaus. Dagegen scheint es bei der temperaturunabhängigen Breite  $\Delta H_{pp}(0)$  keine einer Lorentzkurve ähnliche Linienform zu geben.

### 3.3. ESR\_an\_dotiertem\_Silizium

Die bisher vorgestellten Messungen an undotiertem a-Si ergaben nur eine einzige Linie mit einem für alle Proben nahezu gleichen g-Wert von  $g = 2,0055$  (Abb.5). Bor-dotiertes Silan-Si dagegen zeigt neben der Zentrallinie je nach Temperzustand noch eine zweite etwa gleich schmale Linie bzw. eine weitere breite Linie. Dies ist in Abb.12 zu sehen, wo die Ergebnisse einer bei Zimmertemperatur hergestellten Schicht zusammengestellt sind. Das Dotierungsverhältnis  $B_2H_6/SiH_4$  ist in diesem Fall  $3 \cdot 10^{-4}$ . ESR-Messungen an der ungetemperten Probe ergeben die obere Kurve mit der bekannten etwa 7,2 G breiten Linie. Mit zunehmender Temperung -siehe die beiden Kurven für  $T_A = 413$  K und 453 K- verliert diese Linie ständig an Intensität; gleichzeitig wächst eine neue etwa 19,5 G breite Linie mit einem g-Wert von 2,011 heraus. Man beachte, daß die Spektren in dieser Darstellung unterschiedlich verstärkt sind. Weitere Temperung bei  $T_A = 638$  K führt schließlich zu einer Abnahme der breiten und zum Auftauchen einer anderen schmalen Linie, deren g-Wert sich mit  $g = 2,0035$  deutlich von dem der anfänglich vorhandenen unterscheidet.

Inwieweit die neue etwa 20 G breite Linie symmetrisch ist, läßt sich hier nicht feststellen. Man kann die Spektren nämlich durch Überlagerung einer breiten mit einer schmalen Linie erhalten, wobei mindestens eine von beiden unsymmetrisch sein muß. Die Linienform des breiten Signals liegt zwischen einer Lorentz- und einer Gaußkurve, im Falle einer symmetrischen Linie beträgt  $\lambda \approx 1,85$ . Die Spin-Gitter-Relaxation ist im Vergleich zu der schmalen Linie kürzer; bei Zimmertemperatur weicht die Sättigungskurve erst bei ca. 20 mW um 10 % vom un-

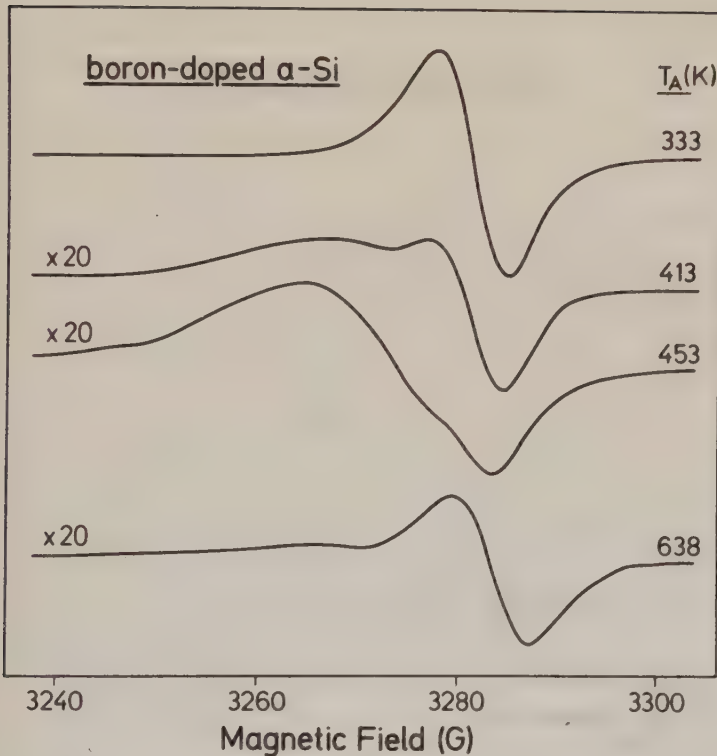


Abb.12 : Experimentell gefundene ESR-Spektren von Bor-dotiertem  $\alpha$ -Si nach Temperung bei verschiedenen Temperstufen  $T_A$ . Das Dotierungsverhältnis  $B_2H_6/SiH_4$  beträgt  $3 \cdot 10^{-4}$ . Die drei unteren Kurven sind gegenüber der oberen 20-fach verstärkt.

gesättigten Verlauf ab, während für die schmale Linie die entsprechende Sättigungsleistung bei etwa 0,3 mW liegt. Beim Übergang zum Q-Band wird die breite Linie von knapp 20 G auf etwa 60 G, also um einen Faktor 3 vergrößert.

Eine andere Auftragung der Ergebnisse an dieser Schicht zeigt Abb.13. In der oberen Hälfte ist die Spindichte logarithmisch über der Tempertemperatur dargestellt. Die ausgefüllten Symbole beziehen sich auf die zuvor genannten Messungen; dabei wurde

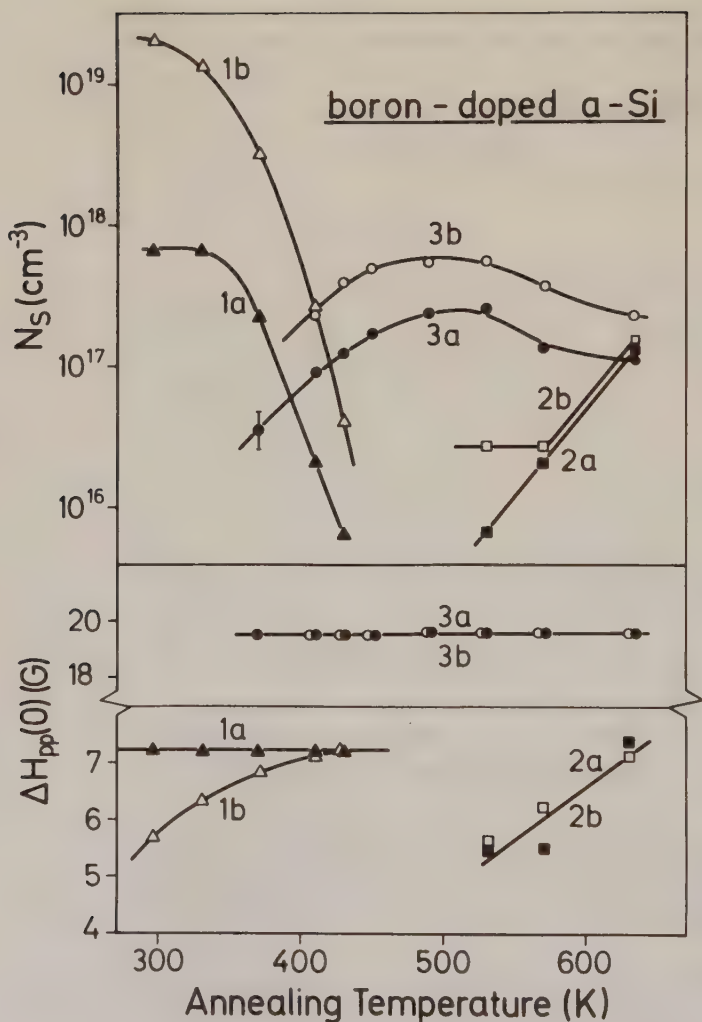


Abb.13 : Temperaturabhängigkeit der Spindichte (oben) und der Linienbreite (unten) bei dem Bor-dotierten a-Si der Abb.12. Die mit a bezeichneten Kurven wurden am unbeschossenen Material gemessen, die mit b bezeichneten nach Beschuß mit Elektronen von 3 MeV. Die drei beobachteten Linien sind: die vom undotierten a-Si bekannte Linie (1), eine weitere schmale (2) und eine breite Linie (3).

die Spindichte nach der Temperung jeweils bei Zimmertemperatur bestimmt. Die aus der schmalen 7,2 G breiten Linie 1a bestimmte Spindichte nimmt von etwa  $6,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  mit der Temperatur nahezu exponentiell über 2 Größenordnungen ab. Bei  $T_A = 375 \text{ K}$  wird die neue ca. 20 G breite Linie 3a sichtbar. Mit dem Tempern wächst die Spindichte dieser Zentren auf etwa  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  an und fällt dann oberhalb  $T_A = 535 \text{ K}$  wieder leicht ab. Bei dieser Ausheiltemperatur erscheint mit 5,6 G die zweite schmale Linie 2a, deren Intensität zwischen  $T_A = 535 \text{ K}$  und  $T_A = 638 \text{ K}$  um etwa  $1 \frac{1}{2}$  Zehnerpotenzen ansteigt. Bei der höchsten gemessenen Temperstufe sind die beiden aus der schmalen bzw. breiten Linie bestimmten Spindichten etwa gleich groß.

Eine Bor-dotierte Probe der gleichen Charge, die zuvor bei 570 K getempert worden war, wurde mit Elektronen einer Energie von 3 MeV beschossen. Sie zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie die unbeschossene, allerdings ist die Spindichte nach dem Beschuß deutlich höher, das gilt sowohl für die schmale Linie 1b als auch für die breite 3b. Die Spindichte der schmalen Linie 2b dagegen bleibt unbeeinflusst von dem Beschuß auf dem Wert, den sie beim vorherigen Tempern bei 570 K erreicht hatte. Erst bei Erhöhung von  $T_A$  über diese Temperatur fällt die Kurve 2b praktisch mit der Kurve 2a der unbeschossenen Probe zusammen.

In der unteren Bildhälfte sind die temperaturunabhängigen Breiten  $\Delta H_{pp}(0)$  dieser 3 Linien über der Tempertemperatur aufgetragen. Die bekannte Linie 1a ist mit 7,2 G in der Breite unabhängig vom Tempern. Nach dem Beschuß, Kurve 1b, hat diese Linie bei einer Spindichte von etwas mehr als  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  eine Breite von etwa 5,6 G. Mit zunehmender Temperung steigt die Breite an und mündet schließlich wieder in den alten Wert von 7,2 G. Die breite Linie dagegen zeigt im gesamten gemessenen Bereich sowohl im beschossenen als auch im unbeschossenen Zustand einen konstanten Wert von 19,5 G (Kurven 3a und 3b). Die zweite schmale Linie nimmt mit zunehmender Temperung in beiden Fällen zu (Kurven 2a und 2b).

Um die Zusammenhänge zwischen den soeben vorgestellten Größen deutlicher zu machen, ist in Abb.14a die Breite  $\Delta H_{pp}(0)$  über der Spindichte aufgetragen. Unterhalb von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ist die Breite der bekannten Zentrallinie konstant. Bei hohen Spindichten dagegen nimmt die Breite mit wachsendem  $N_s$  ab. Bemerkenswert an dieser Kurve ist, daß sie an zwei Proben einer Charge gemessen wurde, von denen die eine unbeschossen, die andere aber mit Elektronen bombardiert war. Unabhängig von der Vorbehandlung gibt es also eine einheitliche Kurve. Man hat es hier offensichtlich in beiden Fällen mit den gleichen Spinzuständen zu tun, denn der g-Wert als Funktion von  $\Delta H_{pp}$  bleibt bei dieser Linie mit  $g = 2,0055$  innerhalb der Meßgenauigkeit konstant, siehe Teilbild b. Die zweite schmale Linie dagegen wächst mit zunehmender Spindichte nicht nur in der Breite von etwa 5,5 G auf 7 G an, es ändert sich auch gleichzeitig der g-Wert geringfügig von 2,0027 auf 2,0035. Konstante Verhältnisse liegen bei der breiten Linie im untersuchten Spindichtenbereich vor, wo sich weder die Breite noch der g-Wert merklich ändern.

Bei Dotierung mit Phosphor sehen die Verhältnisse einfacher aus. Man findet hier nur eine schmale Linie. Im oberen Teil der Abb.15 ist die Temperaturabhängigkeit der Spindichte für eine Probe mit einem Dotierungsverhältnis  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4$  von  $3 \cdot 10^{-3}$  aufgetragen. Die Schicht wurde etwas oberhalb Zimmertemperatur hergestellt. Sie zeigt im ungetemperten Zustand mit  $1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  eine Spindichte, die etwa einen Faktor 5 kleiner ist als im Bor-dotierten Fall.  $N_s$  nimmt mit wachsender Temperatur zunächst um knapp eine Zehnerpotenz ab, besitzt in der Nähe von  $T_A = 450 \text{ K}$  ein Minimum und steigt dann wieder leicht an. Mit dem Wiederanstieg der Spindichte kommen offensichtlich andere Spinzustände ins Spiel. Dies wird besonders durch den Verlauf der Breite  $\Delta H_{pp}(0)$  und des g-Wertes über der Tempertemperatur nahegelegt, siehe unteren Teil der Abbildung.

Beide Größen zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Ausgehend von einer Breite von 7,2 G und  $g = 2,0050$  bleiben sie zunächst konstant und gehen in der Nähe des Spindichteminimums ge-

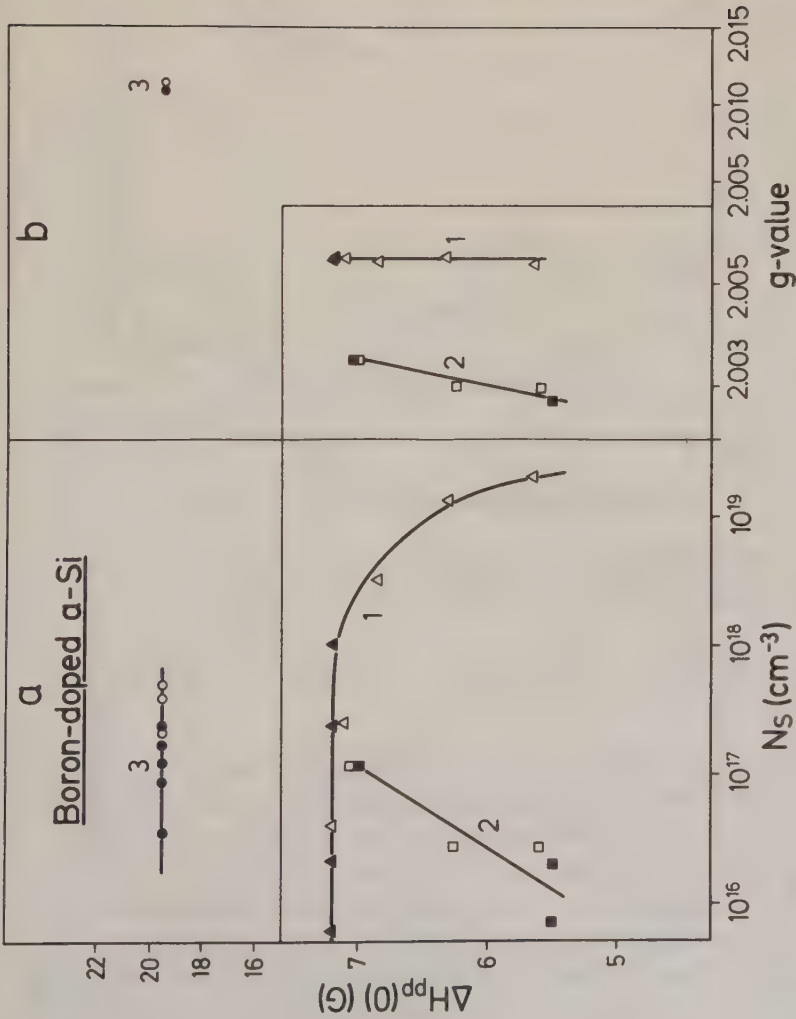


Abb. 14 : Die temperaturunabhängige Breite  $\Delta H_{PP}(0)$  der drei im Bor-dotierten a-Si gefundenen Linien (vgl. Abb. 12 und 13). a) Über der Spindichte, b) über dem  $g$ -Wert. Die offenen Symbole beziehen sich auf die beschossene Probe.

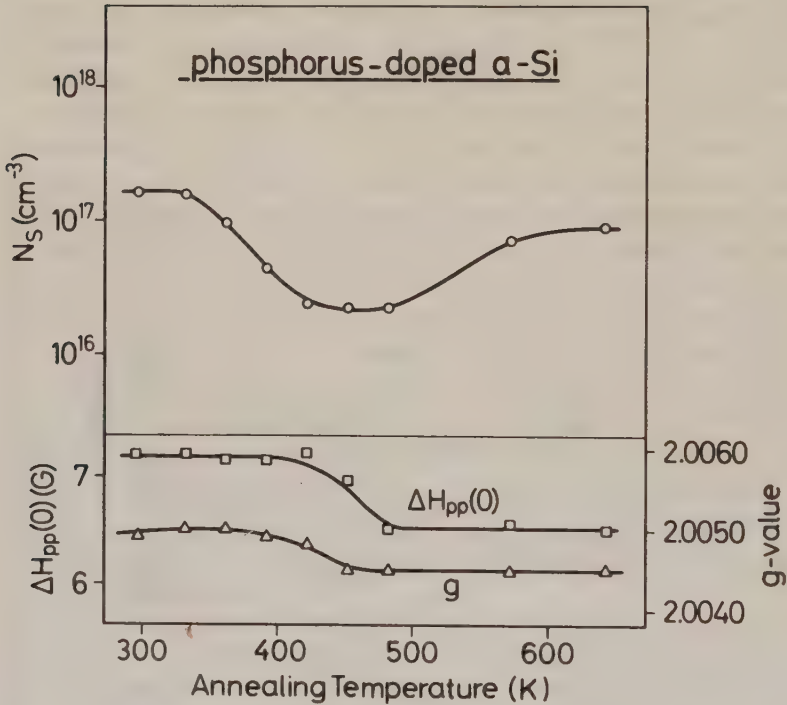


Abb.15 : Temperaturabhängigkeit der Spindichte (oben) und der Linienbreite  $\Delta H_{pp}(0)$  sowie des g-Wertes (unten) bei Phosphor-dotiertem a-Si. Das Dotierungsverhältnis  $PH_3/SiH_4$  beträgt  $3 \cdot 10^{-3}$ .

meinsam auf neue konstante Werte von  $\Delta H_{pp}(0) = 6,5$  G bzw.  $g = 2,0045$  über.

Ein weiteres interessantes Ergebnis an dotiertem a-Si stellen die zum Teil starken Temperaturabhängigkeiten der Signalintensitäten dar. Unter Berücksichtigung des  $1/T$ -Verhaltens der Suszeptibilität kann aus der Intensität die Spindichte berechnet werden. Diese ist in Abb.16 für einige Temperstufen über der Meßtemperatur aufgetragen. Teilbild a zeigt die Messungen an Bor-dotiertem Material. Nach Temperung bei 443 K erhält man die beiden aus Abb.13 bekannten Linien 1 und 3. Mit

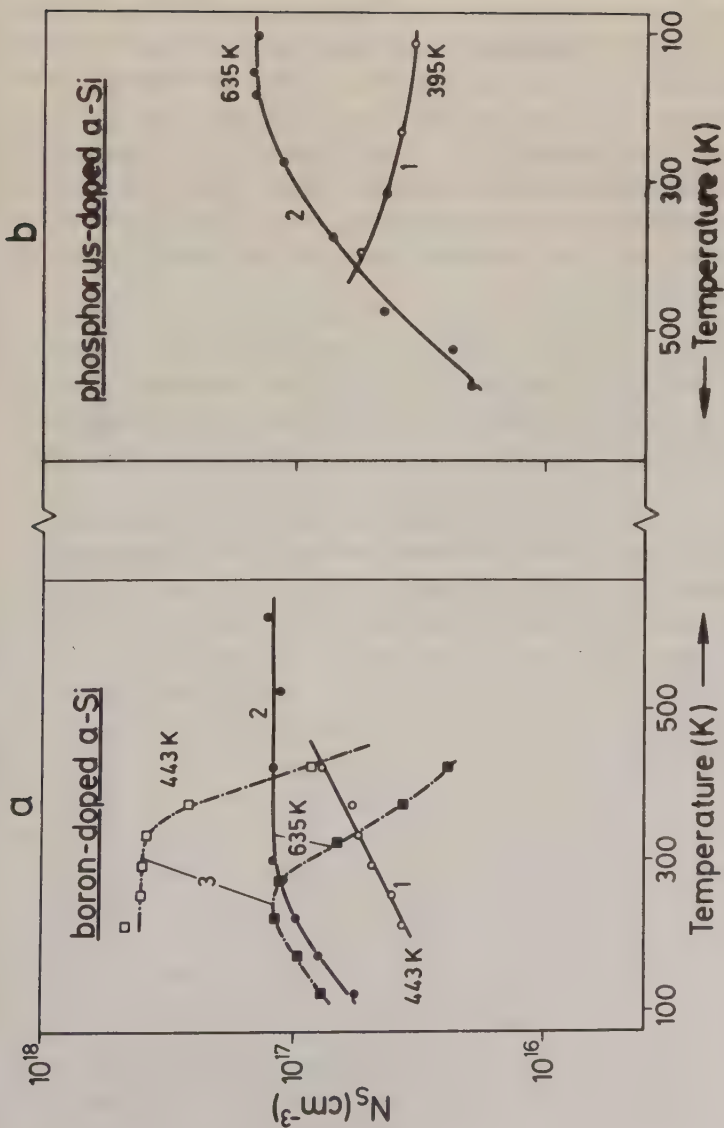


Abb.16 : Temperaturabhängigkeit der Spindichte für verschiedene Temperstufen bei a) Bor-dotiertem a-Si;  
 b) Phosphor-dotiertem a-Si (hier ist die Temperaturskala umgedreht). Im Bor-dotierten Fall stimmt die  
 Bezeichnung der Linien mit der aus Abb.13 überein.

wachsender Meßtemperatur nimmt die Spindichte der schmalen Linie 1 zwischen 210 K und 425 K um einen Faktor 2 zu. Gleichzeitig fällt  $N_s$  der Linie 3 von einem bei tiefen Temperaturen nahezu konstanten Wert in dem kleinen Bereich von 335 K bis 425 K um mehr als einen Faktor 4. Es ergeben sich hier also im ESR-Spektrum mit der Temperatur deutliche Verschiebungen in den Spindichteanteilen von zwei verschiedenen Linien. Temperung bei 635 K führt einmal zur Abnahme der Linie 3; diese zeigt jetzt in der Temperaturabhängigkeit vor dem steilen Abfall nach hohen Temperaturen hin ein deutliches Maximum. Zum anderen verschwindet die Linie 1 und es taucht die neue Linie 2 auf. Sie hat außer einem Anstieg bei tiefen Temperaturen eine bis 625 K nahezu konstante Spindichte.

Die Temperaturabhängigkeit der Spindichte von Phosphor-dotiertem a-Si ist im Teilbild b dargestellt. Im schwach getemperten Zustand von  $T_A = 395$  K steigt die Spindichte mit der Temperatur leicht an, Kurve 1. Man beachte, daß die Temperatur nach links aufgetragen ist. Nach Temperung bei 635 K hat sich der Charakter der Linie nach den Ergebnissen der Abb.15 geändert. Gleichzeitig findet man auch eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit, die außerdem noch ihr Vorzeichen geändert hat, Kurve 2. Zwischen 220 K und 570 K nimmt  $N_s$  um knapp eine Zehnerpotenz ab.

## 4. Diskussion

### 4.1. Ursachen für das ESR-Signal

Beim Versuch, die Eigenschaften der amorphen Phase zu verstehen, geht man oftmals von den Eigenschaften des entsprechenden Kristalls aus. Dieser Weg bringt bei ESR-Untersuchungen aber zwei Schwierigkeiten mit sich. Während nämlich in kristallinem Silizium eine Vielzahl von ESR-Linien möglich ist [16], wird in undotiertem a-Si nur ein einziges Signal gefunden bei einem von der Herstellungsart unabhängigen g-Wert von  $g = 2,0055 \pm 0,0005$ . Eine Ausnahme stellt der von PAWLIK et al. gemessene Wert von  $g = 2,003$  dar [30]. Das andere Problem besteht darin, daß die Linie im a-Si in den hier untersuchten Fällen symmetrisch ist, wobei die Linienbreite noch von Probe zu Probe variieren kann. Betrachtet man dagegen einen einzelnen kristallinen Defekt und mittelt über die Winkelabhängigkeit des g-Tensors, so bekommt man ein Pulverspektrum, und das ist im allgemeinen unsymmetrisch.

Ein ESR-Signal mit etwa dem gleichen g-Wert und einer vergleichbaren Breite wie in der amorphen Phase wurde schon an mechanisch zerstörtem kristallinen Si gemessen [3,31]. Da ein entsprechendes Signal auch an reinen kristallinen Si-Spaltflächen gefunden wurde, führte HANEMANN [32] die ESR-Zentren auf unabgesättigte Bindungen an Oberflächen zurück. Diese dangling bonds durften nicht nur an äußeren Oberflächen sitzen sondern mußten sich wegen der Volumenabhängigkeit des ESR-Signals vor allem an inneren Oberflächen befinden [3,4]. Innere Oberflächen sind durchaus vorhanden, wie der Nachweis von Hohlräumen, sogenannten Voids, z.B. durch Kleinwinkelstreuung zeigt [33]. So dienten Voids unter anderem zur Erklärung von Spindichte- und Porositätsmessungen an a-Ge [34].

Neuere Untersuchungen von KAPLAN et al. [35] sowie von LEMKE und HANEMANN [36] an Spaltflächen im UHV zeigen aber, daß das ESR-Signal nicht von dangling bonds auf der Oberfläche stammt.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen WALTERS und ESTLE [37] an mechanisch zerstörten Si-Kristallen. Danach sind die ESR-Zentren keine Oberflächenzentren sondern im Volumen verteilt. Somit ist auch das ESR-Signal im a-Si nicht auf einfache Art mit Oberflächen zu erklären.

#### 4.1.1. Magnetfeldabhängiger Linienbeitrag

Die Tatsache, daß beim Übergang vom X- zum Q-Band die Breite zunimmt, beweist das Vorhandensein eines g-Spektrums. So kann der Zeemann-Term im Hamilton-Operator, Gleichung (3), zusammen mit einer Verteilung von g-Werten als einziger die gefundene Magnetfeldabhängigkeit erklären. Weiterhin zeigen die Q-Band-Messungen, daß die Größe des g-Spektrums und dessen Anteil an der Linienbreite von der Präparation abhängt. Wären die Resonanzlinien nämlich ausschließlich durch eine Verteilung von sehr schmalen Linien unterschiedlicher g-Werte bestimmt, so müßte sich die Breite beim Übergang vom X- zum Q-Band um den gleichen Faktor vergrößern wie die Resonanzfrequenzen, d.h. um  $35 \text{ GHz} / 9,2 \text{ GHz} = 3,8$ . Bei Aufdampfsilizium findet man aber einen Faktor von 1,6 und bei Silan-Si einen von 2,7 für das Verhältnis von  $\Delta H_{pp}(O)^Q / \Delta H_{pp}(O)^X$ . Neben einem Beitrag verschiedener g-Werte zur Linienbreite müssen also noch magnetfeldunabhängige  $T_2$ -Prozesse vorhanden sein. Um ihren Anteil an der Breite abzuschätzen, kann man von folgendem einfachen linearen Ansatz ausgehen

$$\Delta H_{pp} = C_0 + C_1 \nu_0 \quad (8)$$

Dabei bedeutet  $C_0$  der magnetfeldunabhängige Beitrag,  $\nu_0$  die Resonanzfrequenz im X- bzw. Q-Band und  $C_1$  ein Parameter, der den Einfluß des g-Spektrums beschreibt. Da die Breite bei beiden Frequenzen gemessen wurde, ist  $C_0$  eindeutig bestimmt. Es ergeben sich für  $C_0$  Werte von 2,5 bis 3,5 G.

Das der amorphen Linie unterliegende g-Spektrum kann zwei Ursachen haben, einmal die im Pulverspektrum sich wieder-  
spiegelnde Winkelabhängigkeit des g-Tensors eines bestimmten

Defektes, zum anderen unterschiedliche Defekte. Man betrachte einmal g-Werte zwischen 1,998 und 2,018. Dies ist ein Bereich, in dem die g-Werte praktisch aller kristallinen Defekte liegen [16]. Im X-Band entspricht diesem g-Bereich eine Magnetfeldbreite von ca. 33 G. Bei einer 5 G breiten Linie im a-Si könnten demnach viele dieser Defekte, wenn auch nicht alle, zum Signal beitragen. Durch unterschiedliche Präparation der amorphen Proben würde bei einer breiten Verteilung von Defekten der Schwerpunkt der Linie nur unwesentlich verschoben, und im Experiment wird keine Änderung im mittleren g-Wert gefunden.

Es ist allerdings unwahrscheinlich, daß sehr viele unterschiedliche Defekte mit ihren jeweils mehreren Ladungszuständen zum Signal beitragen. Im Kristall ist jeder einzelne Defektzustand in seiner energetischen Lage wohldefiniert und kann erst bei entsprechender Verschiebung des Fermi-niveaus besetzt werden, um dann z.B. ein ESR-Signal zu erzeugen. Die Energieniveaus sind in der amorphen Phase aufgrund der Unordnung zwar verschmiert, aber es ist fraglich ob Zustände, die im Kristall energetisch weit auseinanderliegen, hier gleichzeitig besetzt sind. Voraussetzung für eine solche Betrachtungsweise ist allerdings, daß man Defekte und ihre Niveaus vom Kristall in die amorphe Phase übertragen darf.

Bei den hier untersuchten Proben ist mit einem unterschiedlichen Grad an Kontamination zu rechnen. So enthalten Schichten, die in einem Vakuum von einigen  $10^{-6}$  Torr niedergeschlagen wurden, je nach Aufdampftrate mehrere Prozent Sauerstoff [11]. Schichten, die durch Zersetzen von Silan in einer Gasentladung gewonnen wurden, sind andererseits mit beträchtlichen Mengen an Wasserstoff verunreinigt [38,39]. Dies gilt sowohl für Proben mit niedriger als auch höher Substrattemperatur während des Herstellungsprozesses.

Untersuchungen des Einflusses von Gaskontaminationen auf die ESR existieren sowohl für a-Si [5,40] als auch für a-Ge [41]. Mit Erhöhung des Sauerstoff-Partialdruckes beim Aufdampfen wird bei a-Ge unter anderem die ESR-Linie zu kleineren g-Werten

verschoben. Soweit bekannt gibt es aber für a-Si keine Daten, ob und wie sich mit der Kontamination das g-Spektrum ändert. Sauerstoff und Wasserstoff spielen mit Sicherheit eine Rolle beim Austempern und Absättigen von dangling bonds und somit für die Größe der Spindichte. Ihre Bedeutung für das Zustandekommen der ESR-Linie selbst ist schwer abzuschätzen. So gibt es z.B. im Kristall einige mit Sauerstoff behaftete Defekte wie Leerstellen-Sauerstoff-Paare ( $V+O$ ), die ein ESR-Signal besitzen. Andererseits zeigt aber ein Vergleich von ESR-Untersuchungen an unterschiedlich hergestellten Schichten, daß es Defekte geben muß, die allen diesen Proben gemeinsam sind. Denn im UHV hergestellte und in situ gemessene Proben von THOMAS [42] sowie reine kristalline Proben, die mechanisch zerstört wurden [37], zeigen außer dem gleichen g-Wert auch ähnliche Breiten und  $g$ -Faktoren, wie sie bei dem kontaminierten Silizium gefunden werden.

Im wesentlichen kommen also Defekte ohne Fremdatome als Ursache für die Linie in Frage. Das unterstreichen neben den oben erwähnten sauberen Proben Bestrahlungsexperimente mit Ionen oder Elektronen. Hierbei entstehen Leerstellen sowie Zwischengitteratome. Während im p-leitenden Kristall die Zwischengitteratome schon bei 4 K und im n-leitenden möglicherweise bei 140 K [43] beweglich werden und entweder an die Oberfläche oder zu Leerstellen diffundieren können, werden Einfachleerstellen je nach Lage des Fermi-niveaus bei 70-80 K (n-Typ) bzw. 150-180 K (p-Typ) beweglich. Da die hier vorgestellten Messungen von Proben stammen, die bei Zimmertemperatur oder oberhalb davon hergestellt wurden, kommen also Einfachleerstellen nicht in Betracht.

Ein Beispiel für einen anderen kleinen Defekt, der allerdings nur in der amorphen Phase möglich ist, zeigt ein Modell von CONNELL et al. [29]. In der Umgebung eines 5er-Ringes kann es Anpassungsschwierigkeiten beim Aufbau des amorphen Netzwerkes geben, so daß eine unabgesättigte Bindung übrig bleibt. Diese wird entweder mit einem Fremdatom besetzt, z.B. Wasserstoff wie im Modell von CONNELL, oder sie trägt zum ESR-Signal bei.

Der nächste größere Defekt im Kristall ist die Doppelleerstelle (V+V). Sie ist in den drei Ladungszuständen einfach positiv, einfach negativ und doppelt negativ untersucht worden. Ihre Energieniveaus liegen in der verbotenen Zone in einem Bereich von etwa 0,45 eV, und ihre g-Tensoren überstreichen Werte von 2,0004 bis 2,0150 [16,44]. Dabei ergibt der Mittelwert der einzelnen Tensorkomponenten etwa 2,0060. Dieser Defekt kommt also im a-Si als eine Ursache für das ESR-Signal in Betracht.

Während beim Beschuß mit Elektronen im Kristall Punktdefekte erzeugt werden [45], erwartet man beim Beschuß mit Ionen hoher Energie daneben noch größere Defekte wie 3fach-, 4fach- und Mehrfachleerstellen. Ein gut untersuchtes Beispiel eines solchen größeren Defektes stellt die durch Neutronenbestrahlung in kristallinem Si erzeugte Fünffachleerstelle dar [46]. Der Schwerpunkt des hierfür bestimmten Pulverspektrums liegt ziemlich genau bei  $g = 2,0055$ , dem g-Wert der Linie im a-Si. Somit müssen also auch größere Defekte, Mikrovoids, als weitere Zentren angesehen werden, die für das ESR-Signal im a-Si in Frage kommen. Wie weiter unten in Abschnitt 4.1.3. noch diskutiert wird, ist gerade die Größe der Defekte von Bedeutung für die Erklärung der beobachteten g-Anteile an der Linienbreite.

#### 4.1.2. Magnetfeldunabhängiger Linienbeitrag

Die im Abschnitt 4.1.1. über Gleichung (8) durchgeführte Abschätzung ergab für den nicht vom Magnetfeld abhängenden Linienbeitrag eine Größe von 2,5-3,5 G. Als Ursachen hierfür kommen die Wechselwirkungen der Spins untereinander sowie der Elektronenspins mit den Kernspins in Frage (siehe Gleichung (2)).

Im natürlichen Isotopengemisch des Si ist das Isotop  $\text{Si}^{29}$ , das einen Kernspin von  $I = 1/2$  besitzt, mit etwa 4,7 % vertreten. Da aber das ESR-Signal des a-Si keine Hyperfeinstruktur (HFS) zeigt, liegt die Vermutung nahe, daß die Satelliten ausgeschmiert und in den Flanken der Linie verborgen sind. Eine experimentelle Stütze dieser Vorstellung ergeben eigene

Messungen an kristallinem Si. Ein hochohmiger, mit Elektronen beschossener Kristall zeigt eine vielfach strukturierte etwa 8 G breite Linie bei  $g = 2,0052 \pm 0,0005$ . Während die Zentrallinie in Lage und Breite konstant bleibt, sind die Strukturen winkelabhängig und deuten auf eine HFS hin. Die Summation der Spektren über alle Meßwinkel führt einmal zu einer nahezu unveränderten Breite der Zentrallinie und andererseits zu glatten Flanken.

Ein Argument, daß die Hyperfein-Wechselwirkung an dem Zustandekommen der Linienbreite beteiligt ist, zeigt die Abb.17. Die hier dargestellten ESR-Signale stammen von Aufdampfsilizium, das unter Zugabe von unterschiedlichen Mengen Indium hergestellt wurde. Wie in der oberen Bildhälfte zu sehen ist, nimmt die Linienbreite mit wachsendem In-Gehalt zu, während die Resonanzstelle gleich bleibt. Da einerseits bei 100 K in allen drei Fällen eine temperaturunabhängige Breite  $\Delta H_{pp}(0)$  gefunden wird, andererseits In aber zu 100 % einen Kernspin von  $I = 9/2$  besitzt, schreiben wir die Linienverbreiterung der Hyperfein-Wechselwirkung zu.

Ein weiterer offensichtlich auf die Hyperfein-Wechselwirkung zurückzuführender Einfluß macht sich bei der Linienform bemerkbar. In der unteren Bildhälfte sind die drei Kurven nochmals aufgetragen, jetzt aber auf Höhe und Breite normiert. Je mehr In eingebaut ist, desto mehr werden die Flanken angehoben und führen zu Linienformen, die über einer Lorentzkurve hinausgehen. Offensichtlich ist dies auf einen vergrößerten HF-Beitrag zurückzuführen.

Eine Abschätzung der Hyperfein-Wechselwirkung in undotiertem a-Si [47] ergibt für ein verdünntes Spinsystem eine Halbwertsbreite von 4,6 G. Diese Größe ist durchaus mit dem aus experimentellen Daten abgeschätzten magnetfeldunabhängigen Linienbeitrag vergleichbar. Neben diesem Hyperfein-Beitrag gibt es offensichtlich aber noch weitere die Linienbreite bestimmende Prozesse. Wie z.B. die Abb.5 zeigt, besteht eine starke Abhängigkeit der Breite von den Herstellungsbedingungen.

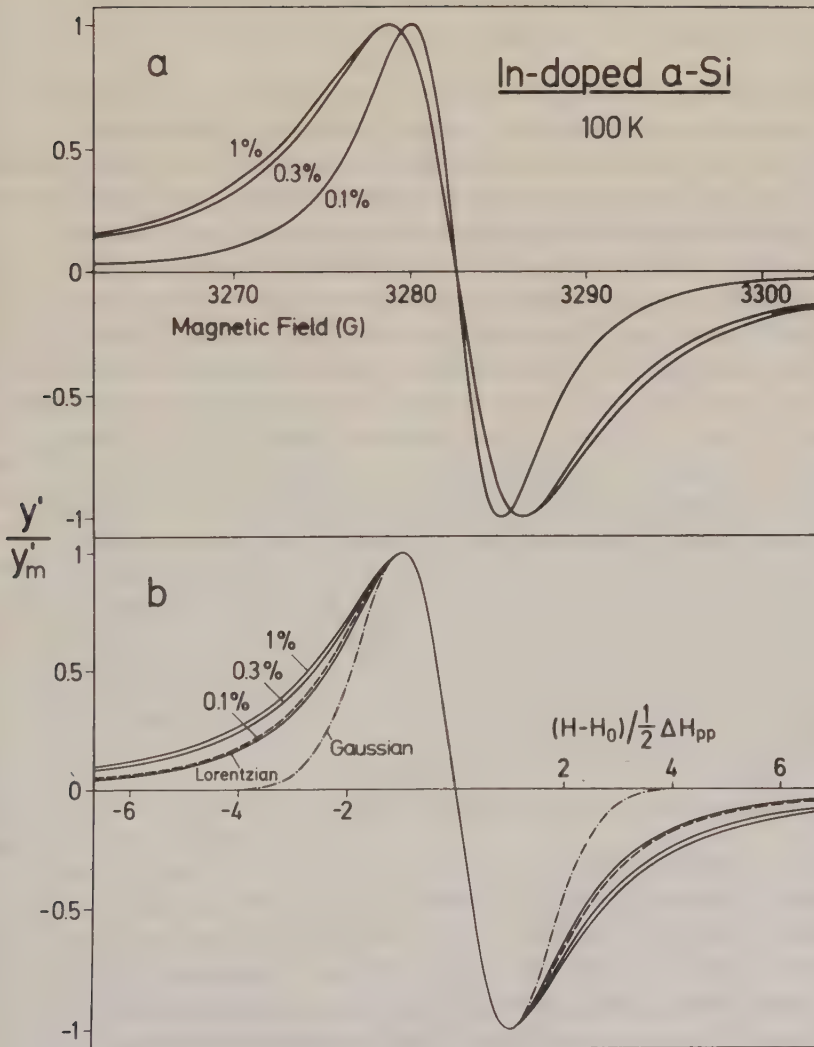


Abb.17 : ESR-Signale von drei Aufdampfproben mit unterschiedlichem In-Gehalt ( $T_s = 370$  K,  $r = 35$  Å/s,  $p = 2 \cdot 10^{-6}$  Torr)

a) auf gleiche Höhe  $y'_m$  normiert.

b) auf gleiche Höhe  $y'_m$  und Breite  $\Delta H_{pp}$  normiert.

Außerdem ändert sich die Breite bei manchen Proben mit der Spindichte (Kurven 3 und 4 in Abb.5).

Dipolare Wechselwirkung als Ursache der Linienbreite kann bei den vorliegenden ESR-Untersuchungen nicht ganz ausgeschlossen werden, sie spielt aber mit Sicherheit nur eine untergeordnete Rolle. Da die Stärke der Wechselwirkung proportional zu  $r^{-3}$  ist, also empfindlich vom gegenseitigen Abstand der Spins abhängt, erwartet man in einem System homogen verteilter Spins eine Linienbreite, die mit der Spindichte abnimmt. Die Ergebnisse zeigen aber kein solches Verhalten (Abb.5). Statt dessen findet man bei Spindichten im Bereich zwischen  $10^{18}$  und  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  eine entgegengesetzte Tendenz. Danach wird in einigen Fällen die Breite nicht mit abnehmender sondern mit zunehmender Spindichte kleiner. Ein gutes Beispiel hierfür stellt die Linie 1 im Bor-dotierten a-Si dar (Abb.14). Durch Beschuß mit Elektronen nimmt einerseits die Spindichte zu, andererseits die Breite ab. Dies deutet auf Prozesse hin, die die Linie verengen, z.B. durch Bewegung oder Austausch. Tempern kehrt den Vorgang um, und die Breite wächst wieder auf den alten Wert vor dem Beschuß an. Dabei scheint der bei kleinen Spindichten gefundene Wert von 7 G oder etwas darüber für die Breite  $\Delta H_{pp}(0)$  von Silan-Si eine obere Grenze zu sein.

#### 4.1.3. Einfluß der Probenpräparation

Der Einfluß der Probenpräparation wird deutlich, wenn man bei gleicher Spindichte verschiedene Proben vergleicht. So existieren beispielsweise bei  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  Linienbreiten zwischen 4 und 7 G (Abb.5). Diese Unterschiede lassen sich, wie weiter unten gezeigt werden soll, mit probenabhängigen Defektverteilungen und Defektgrößen erklären. Während im Aufdampfmaterail z.B. durch Phasenkontrast-Elektronen-Mikroskopie und Elektronenbeugung ein Supernetzwerk von Dichtefluktuationen nachgewiesen wurde [48], besitzt Silan-Si eine homogene Struktur. Beim Beschuß von Silan-Si mit Elektronen werden wahrscheinlich ähnlich wie im Kristall Punktdefekte erzeugt, dagegen erwartet man beim Beschuß mit Edelgasionen größere Defekte. Es gibt

also offensichtlich eine von der Probenpräparation abhängige mittlere bzw. vorherrschende Defektgröße.

Unbeschossenes sowie mit Elektronen beschossenes Silan-Si, das nach dem oben Gesagten hauptsächlich kleine Defekte enthält, zeigt große Linienbreiten. Das kann man verstehen, wenn die in ESR erfaßten Elektronen in kleinen Defekten lokalisiert sind. Die Elektronen wechselwirken dann jeweils nur mit der unmittelbaren Umgebung. Jedes ESR-Zentrum zeigt einen von der Lage und Struktur bestimmten individuellen g-Wert. Sind in der amorphen Phase viele kleine Defekte homogen verteilt, so wird das ESR-Signal aus der Überlagerung all dieser Einzelresonanzen mit einem relativ großen g-Spektrum bestehen.

Bei Aufdampfsilizium dagegen, einem Material mit großen Defektdurchmessern [33], wird die ESR von Elektronen mit schwach lokalisierten Wellenfunktionen bestimmt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einem bestimmten Ort ist gering, so daß die vom Elektron erfahrene Spin-Orbit-Wechselwirkung über den gesamten Defekt gemittelt wird. Das Ergebnis ist ein im Vergleich zum Silan-Si kleineres g-Spektrum sowie eine kleinere Linienbreite. Beim Tempern nimmt die Spindichte ab, aber die Breite bleibt beim Aufdampfsilizium konstant. Hieraus kann man schließen, daß in dem untersuchten Temperaturbereich zwar Spinzentren verschwinden, der Charakter der restlichen Defekte aber erhalten bleibt.

Neben der Linienverengung durch Bewegung der Elektronen, wie sie für Aufdampfmaterial angenommen wurde, ist auch Linienverengung durch Austausch möglich. Da der Austausch über den Überlapp der elektronischen Wellenfunktion exponentiell vom Abstand abhängt, erwartet man bei homogener Verteilung der Spins eine starke Abnahme der Linienbreite mit größer werdender Spindichte. Bei inhomogener Spinverteilung ist diese Abhängigkeit aber schwächer. So wird der Austausch z.B. bei den Proben 3 und 4 in Abb.5 sowie bei der Linie 1 im Bor-dotierten a-Si (Abb.14) durchaus eine Rolle spielen.

Die Tatsache, daß im a-Si im allgemeinen symmetrische Linien gemessen werden, ist ein weiterer Hinweis für das Wirksamwerden von Mittelungsprozessen wie Bewegung und Austausch. Fehlen nämlich solche Prozesse, so erwartet man bei Proben mit wenigen, sich voneinander unterscheidenden Defektsorten ähnlich wie bei einem Pulverspektrum eine unsymmetrische Linie. Messungen von TITLE et al. [49] an a-Si, das in einer Wasserstoff-Atmosphäre durch Kathodenzerstäubung hergestellt wurde, scheinen diese Vermutung zu bestätigen. TITLE findet bei 25 K und Spindichten unterhalb  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  unsymmetrische Linien.

Mit den oben entwickelten Vorstellungen über den Einfluß von präparationsbedingten Defektgrößen auf die Linienbreite lassen sich auch andere ESR-Parameter verstehen, z.B. die Linienform der temperaturunabhängigen Linie. Bei gleichartigen ESR-Zentren ist die Resonanzlinie eine Lorentzkurve (siehe Abschnitt 2.3.2.). Ist dagegen ein g-Spektrum vorhanden, so hat man die Linie als Faltung dieses g-Spektrums mit einer Lorentzkurve anzusehen.

Im einfachsten Fall kann man für die g-Werte eine Gaußverteilung annehmen. Das führt zu Linienformfaktoren  $\lambda$  zwischen denen einer Lorentz- und einer Gaußkurve. Die Breite des g-Spektrums hängt nach unserer Ansicht, wie oben diskutiert wurde, im a-Si von der Größe der Defekte ab. Mit abnehmender Defektgröße wird der g-Anteil an der Linie größer, und  $\lambda$  rückt näher an den  $\lambda$ -Wert einer Gaußkurve. Genau das wird auch gefunden (Abb.7).

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse beim Sättigen der ESR-Linien. Das Einsetzen und der Verlauf der Sättigung mit Erhöhung der eingestrahlten Mikrowellenleistung hängt nämlich einmal von der Spindichte (Abb.9) und zum anderen von den Herstellungsbedingungen der speziellen Probe ab (Abb.9 und Abb.10). Um die Einflüsse der Spindichte und der Probenpräparation voneinander trennen zu können, sind die Ergebnisse von vier verschiedenen Proben in Abb.18a neu aufgetragen. Hier ist die bei Zimmertemperatur bestimmte Sättigungsleistung

(10 %-Abweichung vom ungesättigten Verhalten) als Funktion der Spindichte dargestellt. Die einzelnen Meßpunkte für unterschiedliche Spindichten wurden nach Temperung erhalten. Einmal findet man für jede dieser Proben eine mit der Spindichte abnehmende Sättigungsleistung oder, was gleichbedeutend damit ist, eine kleiner werdende Spin-Gitter-Wechselwirkung. Eine Ausnahme stellt die bei  $T_s = 325$  K hergestellte Silan-Probe 1 dar (siehe auch Abb.8 unten); unterhalb ca.  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  zeigt sich hier die Sättigung unabhängig von der Spindichte. Andererseits ergibt ein Vergleich der vier Proben bei gleicher Spindichte, daß sich die Sättigungsleistung mit der Herstellungsart über zwei Größenordnungen ändert. Große Sättigungsleistung bzw. Spin-Gitter-Wechselwirkung findet man bei den Aufdampfschichten 3 und 4, kleine Spin-Gitter-Wechselwirkung dagegen bei Silan-Schichten.

Die Probe 1, eine Silan-Schicht mit großer Linienbreite und großem g-Spektrum, besitzt vornehmlich kleine Defekte. Sind diese Defekte homogen verteilt, so wird bei Verringerung der Spindichte nur das Spinsystem verdünnt, die Wechselwirkung der Spins mit dem Gitter wird sich aber nicht ändern. Demnach stellt die bei Probe 1 gefundene und von der Spindichte unabhängige Sättigungsleistung eine untere Grenze dar für die Spin-Gitter-Wechselwirkung in a-Si. Eine stärkere Kopplung der Spins an das Phononenbad des Gitters kann bei gleicher Temperatur durch zusätzliche Prozesse erreicht werden. Hopping ist offensichtlich ein solcher bei a-Si wirksamer Prozeß. Dies wird durch Abb.18b nahegelegt. Die Auftragung zeigt für die Proben der Abb.18a die Sättigungsleistung über der bei 200 K gemessenen Leitfähigkeit. Da die bei dieser Temperatur nicht aktivierte Leitfähigkeit im allgemeinen einem  $(1/T)^{1/4}$ -Verlauf folgt, nehmen wir an, daß wir es mit Hoppingleitfähigkeit zu tun haben. Bei gleicher Spindichte von  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ändert sich die Sättigungsleistung mit der Leitfähigkeit in einem weiten Bereich gesetzmäßig nach einer Beziehung  $P_s \propto \sigma H^0$ ,<sup>35</sup>. Erst bei sehr kleiner Hoppingleitfähigkeit wird die Kurve flacher; hier nimmt die Bedeutung des Hoppings für die Spin-Gitter-Relaxation ab.

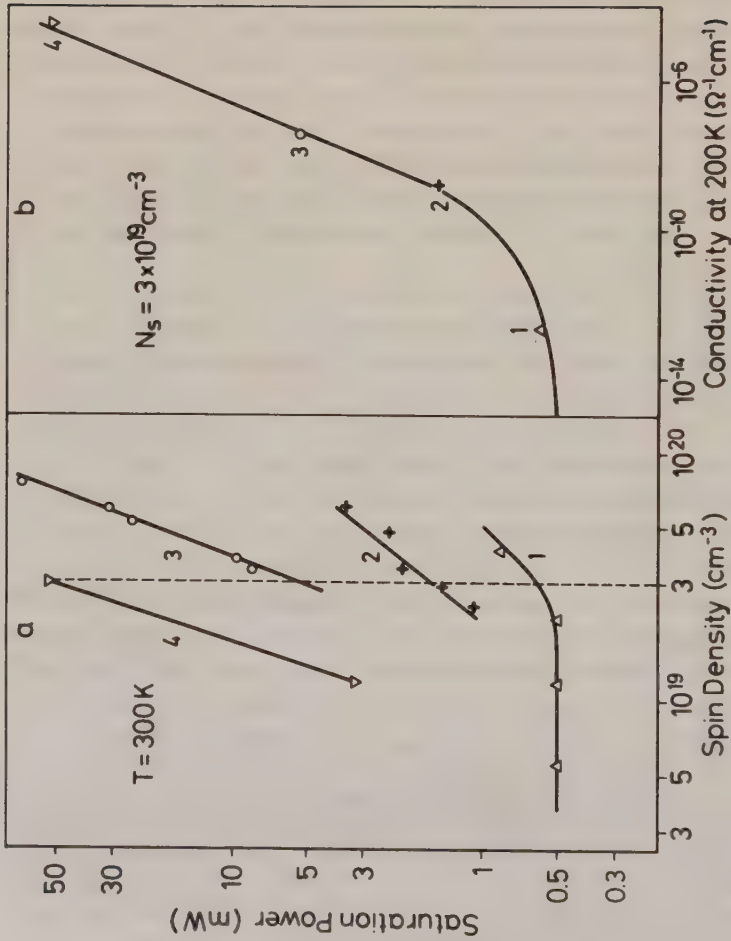


Abb.18 : Sättigungsleistung ( $10\% \text{ - Abweichung vom Verlauf } y_{10\%}/P$ ) von vier verschiedenen Proben  
a) als Funktion der Spindichte; b) bei konstanter Spindichte als Funktion der Leitfähigkeit bei 200 K.  
(1): Silan-Si ( $T_s = 325 \text{ K}$ ); (2): Silan-Si ( $T_s = 500 \text{ K}$ ) nach Beschuss mit  $100 \text{ keV He}^{+}$ -Ionen;  
(3,4): Aufdampfsilizium ( $T_s = 350\text{--}370 \text{ K}$ ,  $p = 2\text{--}4,5 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ ,  $r = 65 \text{ Å/s}$  bzw.  $150 \text{ Å/s}$ )

Der Verlauf der Sättigungskurven ist meistens ein Indiz dafür, ob die Linie homogen oder inhomogen ist. Bei der Sättigung einer homogenen Linie, also einer solchen, bei der nur eine Einzelresonanz vorhanden ist, erreicht die Amplitude  $y'_m$  nach dem Abweichen vom ungesättigten Verhalten recht schnell mit wachsender Mikrowellenleistung ein Maximum und fällt schließlich mit  $1/\sqrt{P}$  ab [27]. Die Amplitude von inhomogenen Linien dagegen zeigt nach Einsetzen der Sättigung nur noch eine schwache Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung. Wenn man mit diesen Kriterien die beiden Proben 1 und 2 in Abb.10a beurteilt, findet man bei der Aufdampfschicht 1 einen Sättigungsverlauf, der am deutlichsten auf eine inhomogene Linie hinweist. Hier ist der Abstand zwischen dem Maximum in  $y'_m$  und der 10 %-Abweichung vom ungesättigten Verhalten am größten (siehe auch Abb.10b). Dies ist unerwartet, da der experimentell bestimmte Beitrag eines g-Spektrums am Zustandekommen der Linienbreite bei Probe 1 kleiner ist als bei Probe 2; die Probe 1 sollte also nicht inhomogener sondern homogener sein. Der Grund für den stark inhomogenen Sättigungsverlauf bei der Aufdampfschicht ist wahrscheinlich bei Hoppingprozessen und den damit verknüpften Verteilungen von Relaxationszeiten zu suchen.

#### 4.2. Zusammenhang zwischen ESR und Leitfähigkeit

##### 4.2.1. Spindichte und Hoppingleitfähigkeit

Die Größe sowohl der Leitfähigkeit als auch die der Spindichte von a-Si hängt, wie die in Abb.1 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, einmal von den Präparationsbedingungen und zum anderen vom Temperzustand der Proben ab. Allerdings ändert sich die Leitfähigkeit wesentlich stärker mit diesen Parametern als die Spindichte. Da aber andererseits durch Beschuß mit Edelgasen sowohl die Leitfähigkeit als auch die Spindichte vergrößert werden können, besteht die Vermutung, daß beide Größen mit den gleichen Defektzuständen verknüpft sind.

Aus diesem Grund wurden in Abb.19a für einige Proben der Abb.1 die bei 200 K bestimmten Leitfähigkeitswerte über den dazuge-

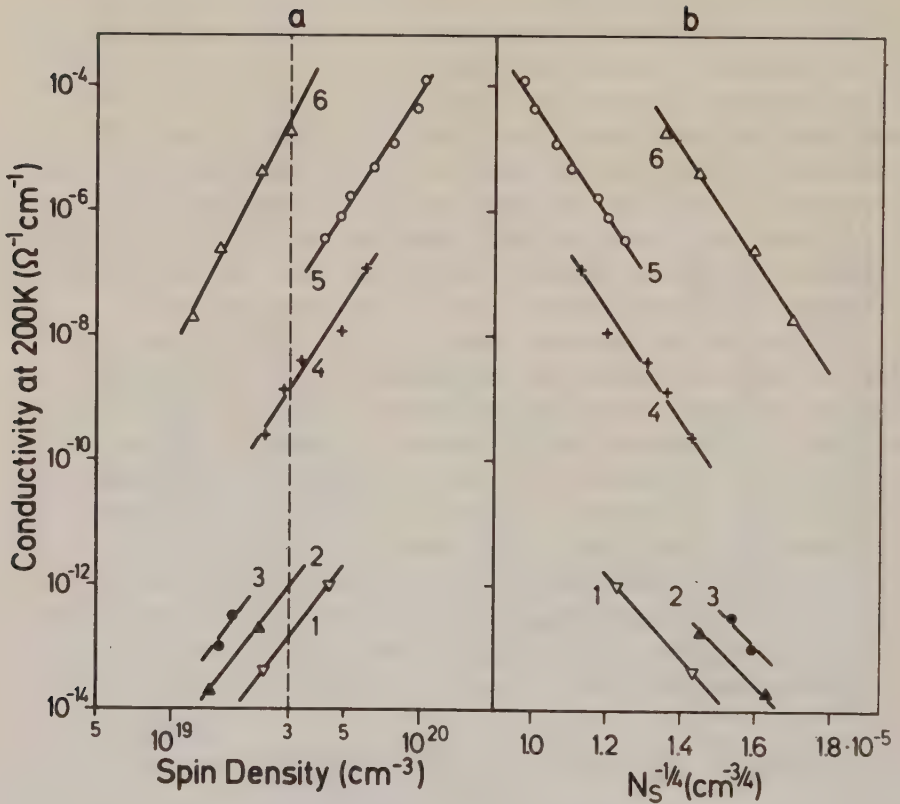


Abb.19 : Leitfähigkeit bei 200 K für verschiedene Proben

a) als Funktion der Spindichte.

b) als Funktion von  $N_s^{-1/4}$ .

(1,3): Silan-Si ( $T_s = 325-330 \text{ K}$ ); (2,4): Silan-Si ( $T_s = 500 \text{ K}$ ) nach Beschuß mit 3,0 MeV Elektronen bzw. 100 keV  $\text{He}^+$ -Ionen; (5,6): Aufdampfsilizium ( $T_s = 350-370 \text{ K}$ ,  $p = 2-4,5 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ ,  $r = 65 \text{ Å/s}$  bzw.  $150 \text{ Å/s}$ ).

hörigen Spindichten aufgetragen. Es fallen zwei Dinge auf. Einmal findet man bei konstanter Spindichte von beispielsweise  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  präparationsbedingte Unterschiede in der Leitfähigkeit von mehr als 8 Größenordnungen, wenn man von der Silan-Schicht 1 zu den Aufdampfproben 5 und 6 übergeht. Zum anderen liegen in der doppellogarithmischen Darstellung die

Meßwerte recht gut auf einer für jede Probe gesonderten Kurve. Sie deuten somit auf einen starken Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Spindichte hin.

Wenn bei tiefen Temperaturen die Leitfähigkeit über lokalisierte Zustände in der Nähe des Ferminiveaus stattfindet, erwartet man für die Größe dieser Hoppingleitfähigkeit eine starke Abhängigkeit von der Zustandsdichte am Ferminiveau  $N(E_F)$ . Die für einen solchen Leitfähigkeitsmechanismus abgeleitete Formel von MOTT (Gleichungen (1) und (1a)) enthält im Exponenten die vierte Wurzel sowohl aus der Temperatur als auch aus der Zustandsdichte  $N(E_F)$ . Gleiche Abhängigkeiten von der Temperatur und der Zustandsdichte finden auch AMBEGAOKAR et al. [50] sowie POLLAK [51] mit einem Perkulationsmodell.

Die Prüfung, ob im konkreten Fall Hoppingleitfähigkeit vorliegt, kann nur indirekt geschehen. So wird oftmals aus dem Vorhandensein einer  $(1/T)^{1/4}$ -Abhängigkeit auf Hopping geschlossen. Bei den in Abb.19 verwendeten Messungen findet man im allgemeinen einen solchen  $(1/T)^{1/4}$ -Verlauf der Leitfähigkeit. Es gibt allerdings einige Ausnahmen. Bei manchen schnell aufgedampften Proben lassen sich nämlich die Temperaturabhängigkeiten eher durch  $(1/T)^{1/2}$ - als durch  $(1/T)^{1/4}$ -Verläufe beschreiben. Diese auch schon von BEYER [52] gemachte Beobachtung ist noch nicht verstanden. Der Grund für die gefundene Temperaturabhängigkeit liegt aber möglicherweise in Zustandsdichte-Effekten. Während bei der Ableitung der Hoppingformel eine konstante Zustandsdichte in der Nähe von  $E_F$  angenommen wurde, zeigen die von SPEAR [53] mit dem Feldeffekt bestimmten Zustandsdichten, daß diese Voraussetzung bei a-Si nicht erfüllt ist. So kann bei speziellen Zustandsdichteverteilungen, z.B. mit einem Einzel- oder auch Doppelmaximum in der Nähe von  $E_F$ , eine  $(1/T)^{1/2}$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit erklärt werden [54,55].

Eine starke Abhängigkeit der Hoppingleitfähigkeit von der Spindichte ist zu erwarten, wenn die Spinzustände eng mit der Zustandsdichte am Ferminiveau verknüpft sind. Im einfachsten Fall kann man für einen solchen Zusammenhang folgende Beziehung an-

nehmen [10]

$$N_S = f \cdot \Delta E \cdot N(E_F) \quad (9)$$

Dabei bedeutet die aus Dimensionsgründen eingeführte Energiebreite  $\Delta E$  einen Energiebereich, in dem sich die Spinzustände befinden. Der Faktor  $f$  gibt an, inwieweit die Zustände auch einen Spin tragen; bei  $f = 1$  z.B. ist jeder Zustand zugleich auch mit einem Spin behaftet. Wird  $N(E_F)$  in der Hoppingformel (Gleichung (1) und (1a)) mit Hilfe der Gleichung (9) durch  $N_S$  ersetzt, so erhält man

$$\sigma_H = \sigma_{H_0} \exp - 2(f \cdot \Delta E \cdot \alpha^3 / kTN_S)^{1/4} \quad (10)$$

Bei einer festen Temperatur sollte danach die Hoppingleitfähigkeit proportional zu  $\exp -K(1/N_S)^{1/4}$  sein. Um die hier entwickelten Vorstellungen zu prüfen, sind in Abb.19b die Leitfähigkeitswerte der Abb.19a statt über  $N_S$  über  $N_S^{-1/4}$  neu aufgetragen. Es ergeben sich Beziehungen, die in dieser Darstellung mit guter Genauigkeit und in der erwarteten Weise durch Geraden beschrieben werden können.

Dies ist in der Tat ein bemerkenswertes Ergebnis, und zwar aus folgendem Grund. Die in der Hoppingformel im Exponenten stehende Größe  $T_0$  hängt nach Gleichung (1a) von der Zustandsdichte am Fermi-niveau ab. Während sich beim Tempern die Leitfähigkeit auf Grund abnehmender Zustandsdichte verringert, sollte sich andererseits auch  $T_0$  ändern. Dies wird jedoch nicht gefunden, wie z.B. die Abb.2 zeigt; hier sind die Kurven in der  $(1/T)^{1/4}$ -Auftragung lediglich parallel verschoben. Die Größe  $T_0$  stellt demnach hier wie auch bei anderen Untersuchungen über die Hoppingleitfähigkeit noch ein ungelöstes Problem dar [54]. In diesem Zusammenhang ist aber gerade die in Abb.19b gemachte Beobachtung wichtig, daß es tatsächlich eine exponentielle Abhängigkeit der Hoppingleitfähigkeit von der mit der Zustandsdichte verknüpften Spindichte gibt.

Die sich hier anbietende Möglichkeit, mit Hilfe der Gleichung (10) quantitative Aussagen über die im Exponenten stehende

Lokalisierungslänge  $1/\alpha$  zu machen, ist aus folgenden Gründen problematisch. Einmal gilt die bei der Ableitung der  $(1/T)^{1/4}$ -Abhängigkeit gemachte Voraussetzung einer konstanten Zustandsdichte um  $E_F$  wahrscheinlich nicht immer. Ferner sind  $f$  und  $\Delta E$  unbekannt. Die Tatsache, daß sich aus den Steigungen z.B. der Kurven 1-3 in Abb.19b mit der Annahme von  $f \cdot \Delta E = 0,5$  eV "vernünftige" Lokalisierungslängen von ca.  $5 \text{ \AA}$  ergeben, muß vielmehr umgekehrt in diesen Fällen als Stütze der oben entwickelten Vorstellungen angesehen werden.

Die bei gleicher Spindichte beobachteten starken Unterschiede in der Leitfähigkeit verschiedener Proben können zwei Ursachen haben. Einmal führt die gleiche Zahl an Zuständen mit abnehmender Lokalisierung zu einer höheren Leitfähigkeit. Wird andererseits  $N(E_F)$  erhöht, der Anteil an Spinzuständen aber konstant gehalten, so erhält man das gleiche Ergebnis. Aufdampfsilizium besitzt außer einem höheren  $N(E_F)$  als Silan-Si wahrscheinlich auch einen größeren Wert für  $1/\alpha$ . Dies ist jedenfalls verträglich mit der oben diskutierten Vorstellung von größeren Defekten im Aufdampfmaterial.

#### 4.2.2. Temperaturabhängige Linienbreite bei hoher Hopping-Leitfähigkeit

Die bei einigen Aufdampfschichten beobachtete Temperaturabhängigkeit der Linienbreite (Abb.3 und Abb.4) ist wahrscheinlich auf eine Lebensdauerverbreiterung der angeregten Spinzustände zurückzuführen. Wird nämlich die Spin-Gitter-Relaxation auf Grund neu hinzukommender oder stärker werdender  $T_1$ -Prozesse schneller, nimmt auch die Energie-Zeit-Unschärfe, und damit die Linienbreite zu. Da eine temperaturabhängige Breite allerdings nur bei Proben mit hoher Leitfähigkeit gefunden wird, liegt die Vermutung nahe, daß die schnellen  $T_1$ -Prozesse mit dem Leitfähigkeitsmechanismus verknüpft sind.

Zur Verdeutlichung der Verhältnisse sind in Abb.20 sowohl die Sättigungsleistung  $P_s$  als auch die Linienbreite einer Aufdampfprobe statt über der Temperatur über der Leitfähigkeit

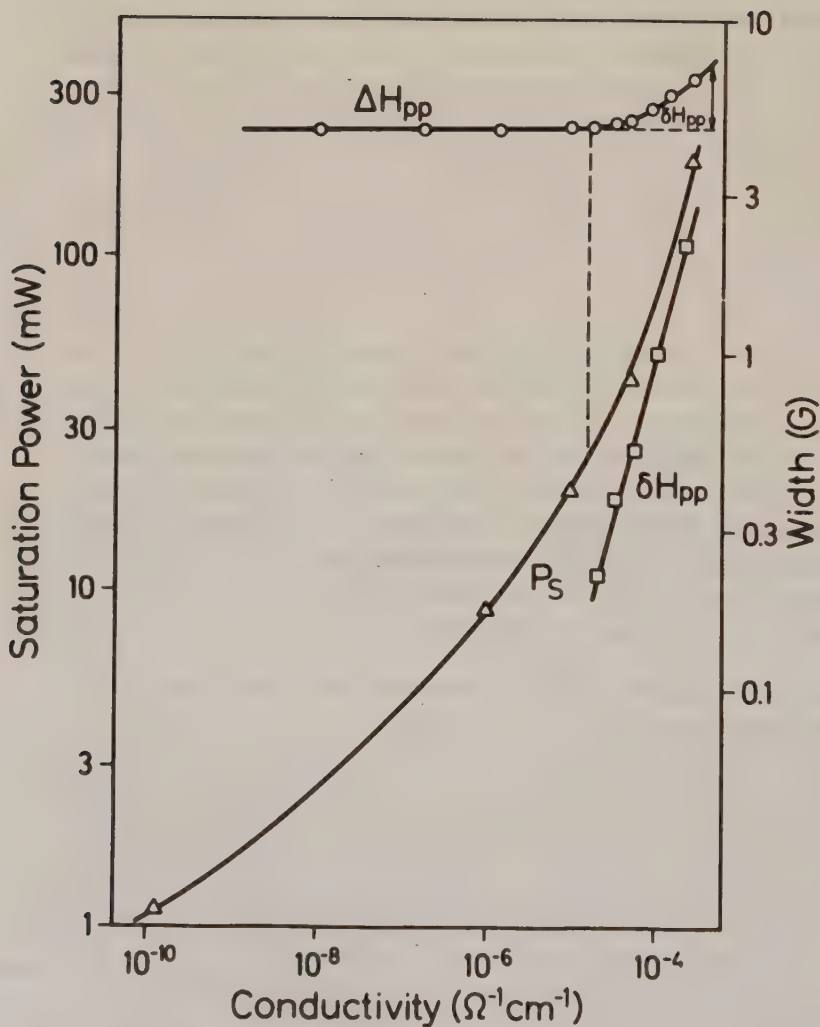


Abb.20 : Beziehung zwischen Sättigungsleistung  $P_s$  (10 %-Abweichung vom Verlauf  $y_{TC}^1/P$ ), Linienbreite  $\Delta H_{pp}$  sowie temperaturabhängigem Teil der Linienbreite  $\delta H_{pp}$  (siehe auch Abb.3) und der Leitfähigkeit bei einer Aufdampfschicht.

aufgetragen. Die Sättigungsleistung als Maß für die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  ändert sich hiernach stark mit der Leitfähigkeit, besonders bei hohen Werten. Es besteht offensicht-

lich ein enger Zusammenhang zwischen den beiden Größen. Andererseits zeigt diese Darstellung, daß die beobachtete Zunahme der Linienbreite eine Lebensdauerverbreiterung ist. Während bei kleinen Leitfähigkeitswerten die Breite  $\Delta H_{pp}$  nämlich konstant ist und hier noch nicht von der schwachen Spin-Gitter-Relaxation beeinflusst wird, ist die Verbreiterung um  $\delta H_{pp}$  bei hoher Leitfähigkeit annähernd proportional zu  $P_s$ , d.h. zu  $1/T_1$ , wie man an den fast parallelen Kurvenverläufen für  $P_s$  und  $\delta H_{pp}$  sieht. Der temperaturabhängige Anteil  $\delta H_{pp}(T)$  der Linienbreite ist hiernach also über die Spin-Gitter-Relaxation mit der Leitfähigkeit verknüpft.

Abb.21 zeigt für die Aufdampfschicht der Abb.4 in einer doppellogarithmischen Darstellung den Zusammenhang zwischen  $\delta H_{pp}(T)$  und der nicht aktivierten Leitfähigkeit. Die einzelnen Kurven wurden wiederum bei verschiedenen Temperstufen erhalten. Sie ergeben mit recht guter Genauigkeit Geraden mit unterschiedlichen Steigungen. Der hier gefundene Zusammenhang läßt sich auch schreiben als [56]

$$\delta H_{pp}(T) = C \cdot \sigma_H(T)^n \quad (11)$$

Dabei ist der Exponent  $n$  kleiner als 1, wächst aber mit dem Tempern von 0,4 auf 0,9 an. Dies wird in der linken oberen Ecke der Abbildung deutlich, wo  $n$  als Funktion der beim Tempern abnehmenden Spindichte aufgetragen ist. Offenbar besitzt der Exponent bei  $n = 1$  eine obere Grenze. Der von CONNELL und PAWLIK [29] an gesputtertem a-Ge gefundene Zusammenhang zwischen  $\delta H_{pp}(T)$  und der Leitfähigkeit stellt mit  $n = 1$  einen Spezialfall der Gleichung (11) dar. Als Beispiel ist eine solche von CONNELL [57] gemessene Kurve mit eingezeichnet. Beim a-Ge ist die Leitfähigkeit um 2-3 Größenordnungen höher als beim a-Si, und die Kurve verläuft etwa in Verlängerung der Kurven für a-Si.

Die nicht aktivierte Leitfähigkeit in Gleichung (11) beruht sehr wahrscheinlich auf Hoppingprozessen. Ganz genau ist das allerdings nicht zu sagen, da der Temperaturverlauf der Leitfähigkeit, wie in Abb.22b zu sehen, nicht dem nach Gleichung (1)

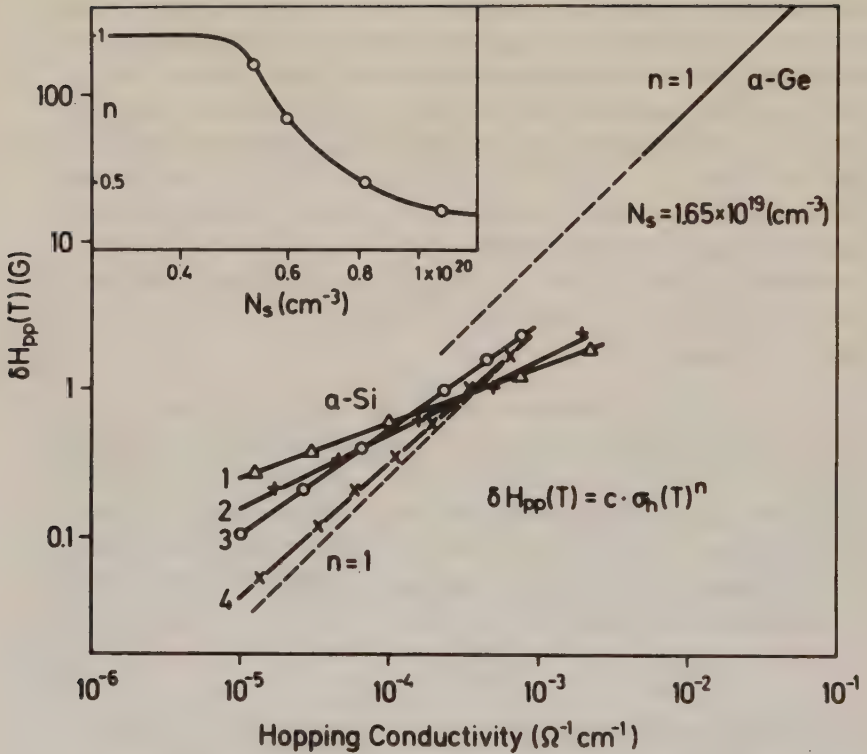


Abb.21 : Beziehung zwischen dem temperaturabhängigen Teil der Linienbreite  $\Delta H_{pp}(T)$  und der Hoppingleitfähigkeit bei der Aufdampfschicht 1 aus Abb.1 für verschiedene Temperstufen. Linke obere Ecke: Steigung  $n$  der vier Kurven über der Spindichte. Die Kurve für a-Ge wurde von CONNELL gemessen [57].

erwarteten  $(1/T)^{1/4}$ -, sondern eher einem  $(1/T)^{1/2}$ -Gesetz gehorcht (vgl. Abschnitt 4.2.1.). Dagegen läßt sich  $\Delta H_{pp}(T)$  gut mit einer  $(1/T)^{1/4}$ -Abhängigkeit beschreiben (Abb.22a), dabei wird die Steigung in dieser Auftragung mit dem Temp. größer.

Für die bei höheren Temperaturen wirksam werdenden und die Linienbreite bestimmenden  $T_1$ -Prozesse kommt als Ursache Hopping in Frage. MOVAGHAR und SCHWEITZER [58] haben ein Modell entwickelt, das in der Lage ist, den experimentell gefundenen Zusammenhang (11) zu erklären. Danach erfährt das

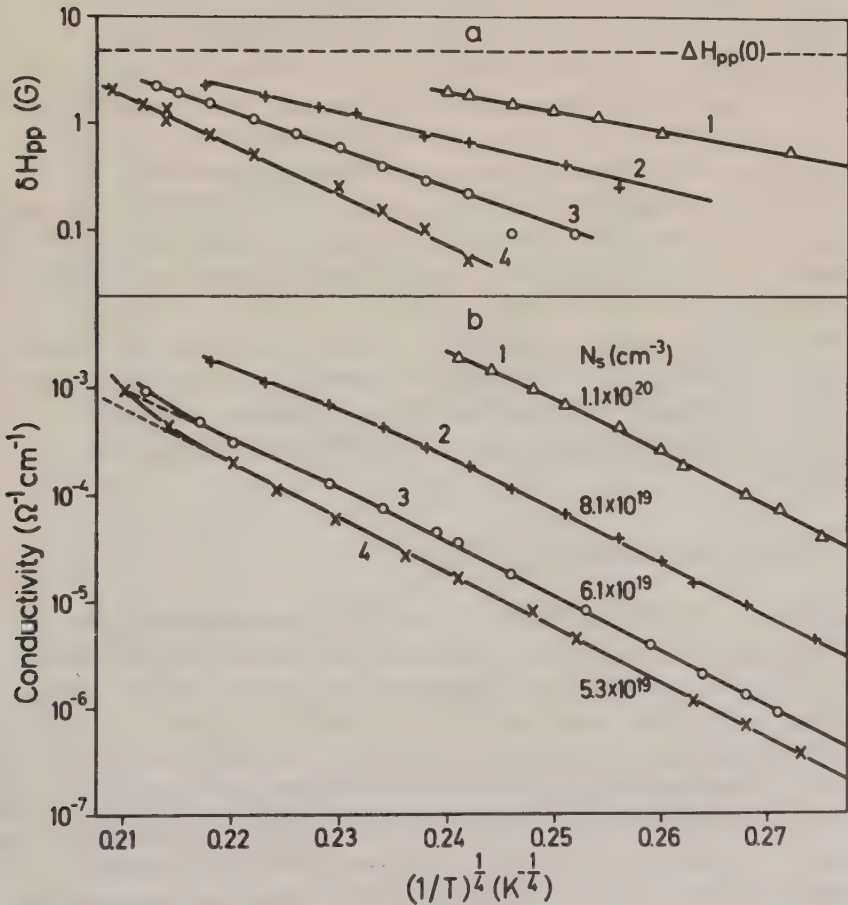


Abb.22 : a) Temperaturabhängiger Teil der Linienbreite  $\delta H_{pp}(T)$   
 b) Leitfähigkeit der Aufdampfschicht aus Abb.21 in einer Auftragung gegen  $(1/T)^{1/4}$  für vier verschiedene Temperstufen.

Elektron beim Hopping verschiedene innere Felder, und dieses führt wiederum zu effektiven Spinflipzeiten  $\tau_s$ . Wird der Mittelwert  $\bar{\tau}_s$  im variable-range-hopping Modell über eine Verteilung

bester Hops berechnet, so erhält man außer einer lebensdauer-verbreiterten Linie auch den Zusammenhang der Gleichung (11). Hierbei gehorcht die Hoppingleitfähigkeit allerdings einem  $(1/T)^{1/4}$ -Gesetz. Im Exponenten  $n$  spiegelt sich die Breite in der Verteilung der Verweil- oder Korrelationszeiten beim Hopping wider. Beim Tempern wird die Verteilung offensichtlich schmaler, d.h. das Spinsystem wird homogener, und  $n$  geht gegen 1, siehe Abb.21. Das Modell kann noch ein Weiteres. Hiermit ist man in der Lage, auch die mit der temperaturabhängigen Linie verknüpften Linienformfaktoren  $\lambda$  (Abb.4a) mit Werten über  $\lambda = 3,63$  (Lorentz) zu verstehen. Abb.23 zeigt die für eine Aufdampfschicht bestimmten Temperaturabhängigkeiten der Linienbreite  $\Delta H_{pp}$ , der Halbwertsbreite  $\Delta H_{1/2}$  und des Linienformfaktors  $\lambda$ . Hier repräsentieren die Punkte Meßwerte, die ausgezogenen Kurven wurden mit einer Gaußverteilung von Relaxationszeiten berechnet [58]. Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung spricht für die Richtigkeit des Modells.

#### 4.3. Amorphes Germanium

Die bei a-Ge beobachtete ESR-Linie besitzt ähnliche Eigenschaften wie die Linie des a-Si. Es gibt jedoch einige quantitative Unterschiede. Der g-Wert von  $g = 2,019 \pm 0,002$  weicht wesentlich stärker vom Wert für das freie Elektron ab als beim a-Si. Ferner ist die Linie mit  $\Delta H_{pp}(0) = 35$  G deutlich breiter. Die gefundene Abhängigkeit der Breite vom Magnetfeld (Abb.11) zeigt, daß auch hier beim a-Ge eine Verteilung von g-Werten eine wichtige Rolle spielt. Das g-Spektrum ist allerdings breiter als im Falle von a-Si, eine Tatsache, die man auch bei Variation einer im Mittel stärkeren Spin-Bahn-Kopplung erwartet.

Außer dem g-Anteil an der Linie existiert noch ein vom Magnetfeld unabhängiger Linienbeitrag. Mit dem für a-Si in Abschnitt 4.1.1. benutzten einfachen Ansatz (Gleichung (8)) ergibt sich dafür eine Breite von ca. 11 G. Da auf Grund der

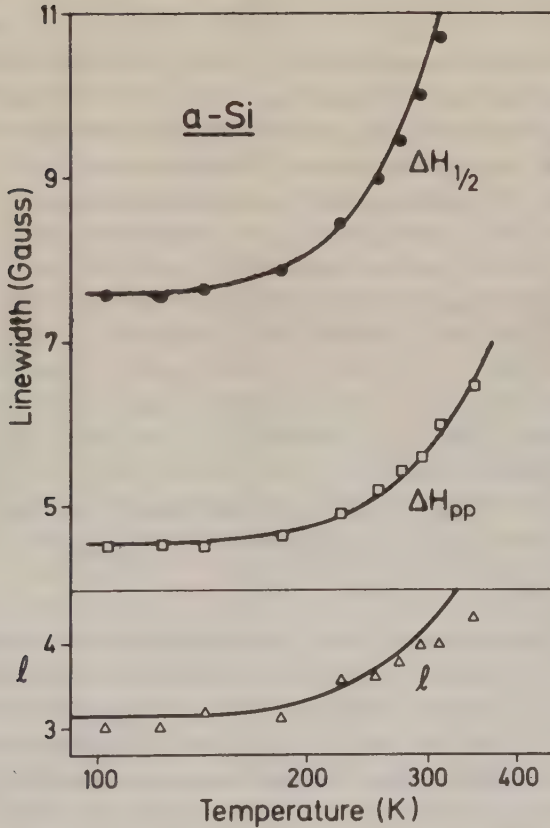


Abb.23 : Vergleich der von MOVAGHAR und SCHWEITZER [58] berechneten Temperaturabhängigkeit der Linienbreite und des Linienformfaktors  $l$  mit den Meßpunkten für eine Aufdampfschicht.

kleinen Spindichte, im vorliegenden Fall ist  $N_S = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , dipolare Wechselwirkung wohl keine Rolle spielt, muß dieser Linienbeitrag im wesentlichen auf Hyperfein-Wechselwirkung zurückgeführt werden. Diese Erklärung erscheint vernünftig, da das mit 7,8 % im natürlichen Isotopengemisch vorkommende Isotop  $\text{Ge}^{73}$  mit dem Kernspin  $I = 9/2$  Anlaß zu einer stärkeren Hyperfein-Wechselwirkung als im a-Si gibt.

#### 4.4. Dotiertes amorphes Silizium

Die Dotierung von Proben mit Atomen der 3. bzw. 5. Gruppe des Periodensystems, etwa Bor oder Phosphor, stellt im a-Si eine Möglichkeit dar, die Spinzustände im Pseudogap in Abhängigkeit von der energetischen Lage zu studieren. Erfolgreiche Dotierungsversuche an a-Si sind bisher allerdings nur von Silan-Si her bekannt [18], sowie von Si, das durch Kathodenzerstäubung in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt wurde [59]. Voraussetzung für eine deutliche Änderung der Lage des Ferminiveaus ist eine kleine Zustandsdichte in der Mitte der verbotenen Zone [18]. Diese ist bei Silan-Si gegeben, wenn die Substrattemperatur während des Herstellungsprozesses oberhalb etwa 520 K gehalten wird; die Zustandsdichte in der Mitte des Gaps beträgt in diesen Fällen ca.  $2 \cdot 10^{17} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [19]. Durch Dotierung kann dann, wie aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wurde, das Ferminiveau in einem Energiebereich von etwa 1,2 eV verschoben werden [19,60].

Bei einer dotierten Silan-Probe, deren Zustandsdichte in der Mitte des Pseudogaps groß ist, bleibt das Ferminiveau dagegen zunächst dort liegen. Es ist unerheblich, wie diese hohe Zustandsdichte erzeugt wurde, ob durch Herstellen der Probe bei tiefer Substrattemperatur oder durch Beschießen mit Edelgasionen oder Elektronen. Anschließendes Tempern führt zu einer Abnahme der Zustandsdichte. Jetzt macht sich die Dotierung bemerkbar, und die Verschiebung des Ferminiveaus kann als Funktion des Temperzustandes studiert werden [60]. Dieses Verfahren, das auch im vorliegenden Fall angewandt wurde, hat den Vorteil, daß man für die Messungen nur eine einzige Probe benötigt. Somit entfällt die durch die Herstellung unterschiedlicher Proben bedingte Streuung der Meßwerte.

##### 4.4.1. Bor-Dotierung

Beim Bor-dotierten a-Si findet man zunächst im ungetemperten Zustand die bekannte ca. 7 G breite Linie mit  $g = 2,0055$  (vgl. Abb.13). Das ist verständlich, wenn man annimmt, daß das Fermi-

niveau auf Grund der hohen Zustandsdichte an etwa der gleichen Stelle wie im undotierten a-Si liegt. Es werden deshalb auch die gleichen Spin- bzw. Defektzustände in der ESR erfaßt. Durch Temperung heilen diese aus, und die Spindichte nimmt ab. Der fast exponentielle Abfall der Spindichte mit  $T_A$  zwischen 375 und 435 K ist aber deutlich steiler als bei undotiertem Material, wie entsprechende Messungen zeigen. Dieses läßt auf die gleichzeitig stattfindende Verschiebung des Ferminiveaus schließen.

Das Auftauchen der neuen 20 G breiten Linie oberhalb  $T_A = 375$  K kann zwei Gründe haben. Entweder es werden beim Tempern neue Zustände erzeugt, oder das Ferminiveau verlagert sich weiter in einen anderen Zustandsdichtebereich, in dem andere, schon vorhandene, Defekte das ESR-Signal bestimmen. Während die Temperaturabhängigkeit der Spindichte allein keine Entscheidung zuläßt, deutet die Temperaturabhängigkeit des Signals, die weiter unten noch diskutiert wird, auf eine Shift des Ferminiveaus beim Tempern hin. Bei zunehmender Temperung läuft die Spindichte der 20 G-Linie über ein flaches Maximum. Das Ferminiveau wird dabei aber, wie wiederum aus der Temperaturabhängigkeit des Signals geschlossen wird (siehe Abschnitt 4.4.3.) nicht über ein Zustandsdichtemaximum hinweggeschoben. Die leichte Abnahme der Spindichte oberhalb  $T_A = 530$  K ist dann ausschließlich auf das Ausheilen von Defekten zurückzuführen.

Eine 20 G breite Linie wurde in der letzten Zeit erstmals von KNIGHTS et al. [8] an Bor-dotiertem a-Si bei Beleuchtung beobachtet. Ferner fanden TSAI et al. [39] bei amorphen  $\text{Si}_{1-x}\text{B}_x$ -Legierungen eine 16-20 G breite Linie. Die Angaben der g-Werte gehen allerdings auseinander. So weicht bei KNIGHTS der g-Wert von dem der Zentrallinie um ca. 0,1 % nach oben ab, d.h.  $g \approx 2,0075$ ; TSAI gibt  $g = 2,005$  an, während bei uns  $g = 2,011$  ist. Da es sich in den 3 Fällen wahrscheinlich um die gleiche Linie handelt, ist der unterschiedliche g-Wert schwer zu verstehen.

Die Spinzentren, welche diese neue Resonanz verursachen, haben nichts mit denen der Zentrallinie zu tun. Dies zeigt einmal der unterschiedliche  $g$ -Wert beider Linien. Außerdem sind nach den Ergebnissen der Temperaturabhängigkeit die für die beiden Linien verantwortlichen Zustände unterschiedlich über der Energie verteilt (vgl. Abb.24). Die beteiligten Spinzentren und die mit ihnen verknüpften Defekte müssen auch räumlich voneinander getrennt sein. Andernfalls erwartet man, daß die Spins auf Grund von Bewegung oder durch Austausch über die Defekte und ihre Umgebung mitteln und somit nur noch eine gemeinsame Linie mit einem mittleren  $g$ -Wert zeigen. Ein solches Verhalten ist z.B. von amorphen GeSi-Legierungen her bekannt [61]. In unserem Fall existieren aber beide Linien nebeneinander (vgl. Abb.12). Ihre Linienformen werden auch durch unterschiedliche Intensitätsverhältnisse nicht merklich beeinflusst.

Die Messungen im Q-Band, wo man eine um einen Faktor 3 größere Breite  $\Delta H_{pp}(0)$  als im X-Band erhält, zeigen, daß die Linie zu einem großen Teil durch eine Verteilung von  $g$ -Werten bestimmt ist. So ergibt eine einfache Abschätzung wie unter 4.1.1., daß die magnetfeldunabhängigen Beiträge nur etwa 5,6 G der Linienbreite ausmachen, der Rest kommt von einem  $g$ -Spektrum. Mit einem großen  $g$ -Spektrum im Einklang ist auch das Sättigungsverhalten, für das bei 100 K ein stark inhomogener Verlauf gemessen wird. Die große Abweichung des mittleren  $g$ -Wertes dieser Linie mit  $g = 2,011$  von  $g = 2,0023$ , dem Wert des freien Elektrons, zeigt eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung an. Man erwartet in diesem Fall, daß eine Variation dieser Wechselwirkung zu einem breiteren  $g$ -Spektrum und somit einer größeren Linienbreite führt als bei der Zentrallinie mit  $g = 2,0055$ .

Um welche Defekte es sich bei der breiten Linie handelt, kann noch nicht entschieden werden. Einmal liegt es nahe, sie mit Bor in Verbindung zu bringen. Die einfachste Möglichkeit, festzustellen, welche Rolle Bor für das ESR-Spektrum spielt, bestünde darin, andere Akzeptoren in Silan-Si einzubauen. Eine effektive p-Dotierung ist bis jetzt außer mit Bor jedoch noch

nicht bekannt. Auf der anderen Seite gibt es experimentelle Daten, die es möglich erscheinen lassen, daß die breite Linie mit Siliziumdefekten verknüpft ist. GERASIMENKO et al. [62] finden nach Ionenimplantation von  $\text{Xe}^+$ -Ionen einer Energie von 1 MeV in einen undotierten Si-Einkristall einen amorphisierten Bereich. Dieser zeigt neben einer ca. 5-6 G breiten Linie mit  $g = 2,0055$  eine etwa 18-20 G breite Linie mit  $g = 2,009$ . Da die Angaben des  $g$ -Wertes in den Arbeiten über Bor-dotiertes a-Si weit auseinandergehen, kann es sich hier bei den mit VV-2 bezeichneten Zentren durchaus um die gleichen Defekte handeln.

Die beim Tempern oberhalb 535 K erscheinende schmale Linie besitzt einen von der Zentrallinie des undotierten Materials verschiedenen  $g$ -Wert. Es handelt sich hierbei also um andere Defektzustände. Diese sind aber nicht von Anfang an in der Probe vorhanden, wie die nach Elektronenbeschuß gemessene Kurve 2b in Abb.13 zeigt. Bis  $T_A = 570$  K findet man einen von der Temperung und damit von der Lage des Fermi-niveaus unabhängigen Spindichtewert. Es ist der gleiche wie vor dem Beschuß, als die Probe bei 570 K getempert wurde. Oberhalb dieser Temperstufe steigt die Spindichte an und deutet somit auf einen temperaturabhängigen Erzeugungsprozeß.

Bei der unbeschossenen Probe wird die neue Linie gerade in einem Temperzustand meßbar, in dem die Spindichte der breiten Linie abnimmt. Dies läßt vermuten, daß die neuen Zentren beim Tempern aus denjenigen der breiten Linie entstehen. Folgende Beobachtung steht jedoch dem entgegen. Der Beschuß mit Elektronen hebt die Spindichte sowohl der schmalen Linie 1 als auch der breiten Linie 3 an. Bei einem höheren Angebot an zerfallenden Defekten 3 müßte auch die Zahl der sich neu bildenden Zustände 2 höher sein. Dies wird aber nicht gefunden.

Es handelt sich bei der Linie 2 möglicherweise um Zustände, die nichts mit der Dotierung zu tun haben, auf der anderen Seite aber erst nach einer Verschiebung des Fermi-niveaus besetzt werden. Silan-Si enthält viel Wasserstoff, der nach Messungen der Infrarotabsorption in mindestens 2 Konfigurationen an das

Silizium gebunden sein kann. TSAI et al. [39] unterscheiden eine Streck-Schwingungsbande, die sie mit einer Anordnung ( $\geq \text{SiH}_2$ ) verknüpfen, in der zwei Wasserstoffatome an ein Si gebunden sind, und eine Biege-Schwingungsbande. Diese ordnen sie einem Zentrum mit einem Wasserstoffatom zu ( $\cong \text{SiH}$ ). Tempern führt zum Freisetzen von  $\text{H}_2$  aus der Probe. Dies passiert in 2 Stufen. In der Nähe von  $T_A = 620 \text{ K}$  entweicht nach TSAI et al. [39]. Wasserstoff hauptsächlich aus ( $\geq \text{SiH}_2$ ) bei ca. 950 K aus ( $\cong \text{SiH}$ ). Dabei wächst die Spindichte an und deutet somit auf eine unvollständige Umordnung und Ausheilung der zurückgelassenen dangling bonds. In unserem Fall kann es sich also durchaus um einen solchen Prozeß handeln. Unterstützt wird diese Erklärung durch Messungen von PANKOVE und CARLSON an Silan-Si [63]. Sie finden eine  $\text{H}_2$ -Entwicklung beim Tempern schon ab 520 K, also bei den gleichen Temperaturen, bei denen die neue Linie 2 auf-taucht.

#### 4.4.2. Phosphor-Dotierung

Bei Dotierung mit Phosphor erscheinen die Verhältnisse im ESR-Spektrum einfacher (vgl. Abb.15). Man findet auch hier im ungetemperten Fall zunächst nur die bekannte 7 G Linie. Dies kann man wiederum auf die hohe Zustandsdichte in der Mitte des Pseudogaps zurückführen, die das Ferminiveau an etwa der gleichen Stelle festhält wie im undotierten Material. Temperung bringt aber keine so drastische Abnahme der Spindichte wie bei Bor-Dotierung. Möglicherweise ist, da es sich um die gleichen Defektzustände handelt, hier die Shift des Ferminiveaus mit dem Tempern schwächer, oder die Defektverteilung über der Energie ist unsymmetrisch.

Der Wiederanstieg der Spindichte nach dem Minimum in der Nähe von  $T_A = 450 \text{ K}$  ist eindeutig einem Übergang zu anderen Defektzuständen zuzuordnen, wie sowohl der g-Wert als auch die Breite zeigen. Diese Defekte können einerseits mit Phosphor verknüpft sein, z.B. über Phosphor-Leerstellen-Komplexe [16]. Ein Test für diese Erklärung, der allerdings noch aussteht, stellt die Dotierung mit anderen Donatoren dar. So läßt sich Silan-Si

durch Eindiffundieren von Lithium ähnlich effektiv dotieren wie mit Phosphor [64]. Eine andere mögliche Ursache für die neuen Defekte wurde schon bei der Linie 2 im Bor-dotierten a-Si angesprochen, nämlich das Freisetzen von Wasserstoff beim Tempern [39,63] und die damit verbundene Zunahme von dangling bonds.

#### 4.4.3. Temperaturabhängigkeit der Spindichte

Die Spindichte  $N_s$  von dotiertem a-Si zeigt eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit (vgl. Abb.16). So nimmt z.B. bei der Temperstufe von 443 K im Bor-dotierten Fall die Spindichte der Linie 1 mit der Temperatur zu, während gleichzeitig die Spindichte der Linie 3 abnimmt. Solch ein ungewöhnliches Verhalten wird aber verständlich, wenn sich mit der Temperatur auch die Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  ändert, und dadurch verschiedene Bereiche der Zustandsdichte abgetastet werden.

Liegt  $E_F$  beispielsweise bei tiefen Temperaturen in der Nähe eines starken Anstiegs in der Zustandsdichte, so erwartet man eine deutliche durch die Temperatur bedingte statistische Shift von  $E_F$  [19]. Mit wachsender Temperatur sollte sich hierbei  $E_F$  zur Mitte des Gaps hin bewegen. Ob sich bei dotiertem a-Si die Lage von  $E_F$  auch im untersuchten Temperaturbereich merklich ändert, müssen zusätzliche Messungen zeigen. Eine erste Information hierüber bekommt man von der Peltier-Energie  $eST$ , dem Produkt aus Seebeck-Koeffizient und Temperatur. Für dotiertes a-Si wurden solche Messungen von BEYER [65] durchgeführt. Sie ergeben tatsächlich eine deutliche Shift der Peltier-Energie mit der Temperatur und sprechen somit für die oben angegebene Erklärung. Auf Grund von Problemen, die BEYER, MELL und OVERHOF [66] für Phosphor-dotiertes a-Si diskutieren, ist die Größe  $eST$  allerdings nur ein grobes Maß für die Lage von  $E_F$ .

In Abb.24 sind die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit von  $N_s$  aus Abb.16 neu aufgetragen, jetzt über der Größe  $eST$ . Solange die Meßtemperatur unterhalb der Tempertemperatur  $T_A$  gehalten wird, bleibt die Zustandsdichte unverändert. Man bekommt

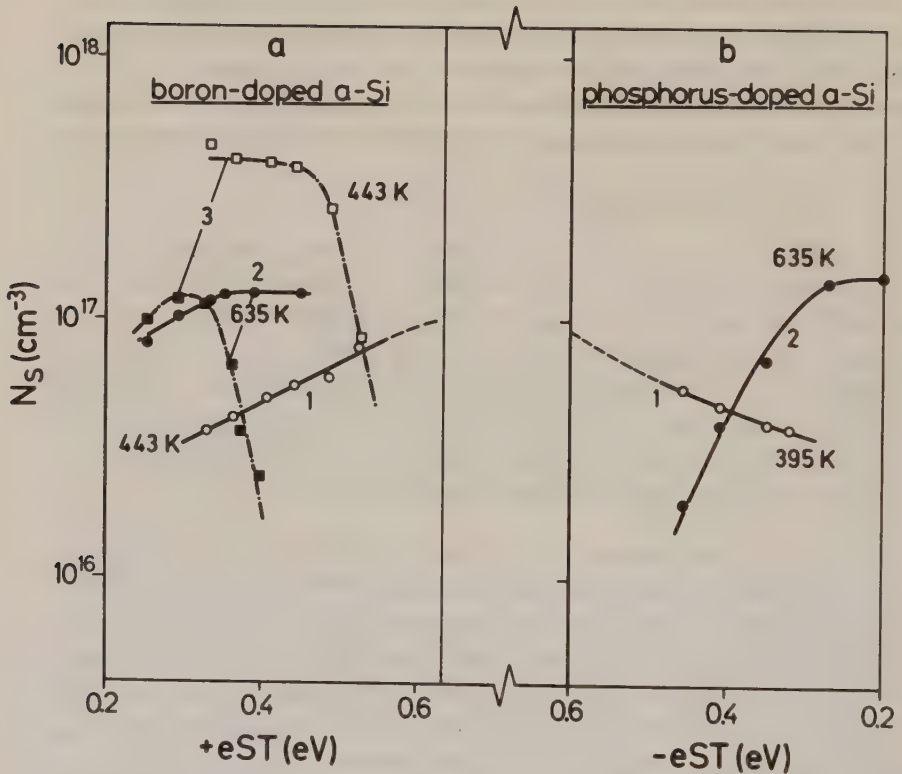


Abb.24 : Auftragung der Ergebnisse aus Abb.16 (Temperaturabhängigkeit der Spindichte) über der Peltier-Energie  $eST$  [65] für a) Bor-dotiertes a-Si. b) Phosphor-dotiertes a-Si. Die Bezeichnungsweise ist wie in Abb.16.

also auf diese Weise für jede Temperstufe die durch die Verschiebung von  $E_F$  sichtbar gemachte Verteilung der Spinzustände über der Energie, allerdings nur in einem begrenzten Energieintervall. Während bei der Erklärung der Temperaturabhängigkeit von  $N_S$  die Überlagerung zweier Effekte, nämlich von Ausheilvorgängen und der Änderung von  $E_F$  herangezogen werden mußte, kann man hier beide Anteile gesondert studieren.

Die vom undotierten Material her bekannte und auch im schwach getemperten Bor- als auch Phosphor-dotierten a-Si gemessene

Linie 1 existiert in einem breiten Energiebereich. Das Maximum der hierfür verantwortlichen Verteilung von Spinzuständen liegt offenbar in der Mitte des Gaps oder in dessen Nähe. Dies kann man aus dem von beiden Seiten zur Mitte hin leicht ansteigenden Kurvenverlauf schließen. Mit einem solchen Maximum im Einklang ist die Tatsache, daß praktisch bei allen undotierten Si-Proben unabhängig von der Präparation die gleiche Linie mit dem gleichen  $g$ -Wert gefunden wird (vgl. Abb.5). Tempern sowie unterschiedliche Herstellung bedeutet im wesentlichen eine Änderung in der Höhe der Verteilung.

Im Gegensatz zur Linie 1 wird die im Bor-dotierten Fall gemessene breite Linie 3 erst nach Temperung und einer damit offensichtlich verknüpften Verschiebung von  $E_F$  gefunden. So zeigt die Spindichte unterhalb der Gapmitte einen deutlichen Anstieg. Die Kurve für  $T_A = 443$  K flacht zu kleineren Energien hin ab, ohne ein deutliches Maximum zu erreichen. Mit dem Tempern heilen auch hier Spinzustände aus, wie ein Vergleich der Kurven für  $T_A = 443$  K und  $T_A = 635$  K zeigt. Jetzt erscheint ein Maximum in der Spindichte. Außerdem wird die Verteilung der dieser Linie zu Grunde liegenden Zustände insgesamt nach kleineren Energien hin verschoben.

Beim Tempern oberhalb  $T_A = 535$  K taucht im Bor-dotierten a-Si die Linie 2 auf (vgl. Abb.13). Die hierfür verantwortlichen Spinzustände werden, wie schon in Abschnitt 4.4.1. diskutiert, offensichtlich neu gebildet. Sie führen bei  $T_A = 635$  K zu einer Spindichte von maximal etwas mehr als  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Auf der anderen Seite findet man im Phosphor-dotierten a-Si ebenfalls eine im  $g$ -Wert und der Breite sich von der Zentrallinie 1 unterscheidende neue Linie (vgl. Abb.15). Diese in Abb.24 mit 2 bezeichnete Linie besitzt im höchsten hier gemessenen Temperzustand von  $T_A = 635$  K eine starke Abhängigkeit der Spindichte von der Energie. Bemerkenswerterweise ist die Spindichte im Maximum aber fast genauso groß wie diejenige der Linie 2 im gleich stark getemperten Bor-dotierten Material.

Falls diese Übereinstimmung zwischen den Spindichten nicht rein zufällig ist, deutet sie auf einen gemeinsamen Ursprung für beide Linien hin. Im Bor-dotierten Material ist der g-Wert mit  $g = 2,003$  deutlich kleiner als im Phosphor-dotierten Material mit  $g = 2,0045$ . Eine in diesem Zusammenhang interessante Beobachtung haben LEE und CORBETT an kristallinem Silizium gemacht [46]. Für positiv geladene Defekte, in denen eine gebrochene Bindung auftritt, finden sie eine kleine Verschiebung im g-Wert, für die entsprechenden Defekte im negativen Ladungszustand eine große Shift gegenüber dem g-Wert des freien Elektrons. Es handelt sich im vorliegenden Fall bei den beiden Linien wahrscheinlich um die gleichen, aber in zwei unterschiedlichen Ladungszuständen vorkommenden Defekte. Mögliche Kandidaten hierfür sind unter anderem die in Abschnitt 4.4.1. angesprochenen und beim Freisetzen von Wasserstoff entstehenden Defekte.

Da die Spindichte offensichtlich eng mit der Zustandsdichte zusammenhängt, ist es interessant, die in Abb.24 dargestellten Verhältnisse einmal mit einer aktuellen Zustandsdichteverteilung zu vergleichen. Eine solche von SPEAR und LECOMBER [19] durch Feldeffektmessungen an dotiertem Silan-Si abgeleitete Verteilung zeigt die Abb.25. Die Kurven A und B sollen dabei eine untere bzw. eine obere Grenze darstellen für Proben, die bei  $T_s \approx 520$  K hergestellt wurden.

Die Zustandsdichte besitzt deutliche Strukturen mit einem Maximum bei  $E_y$  in der unteren und einem kleineren bei  $E_x$  in der oberen Hälfte des Gaps. Ähnliche Verhältnisse findet man auch für die Spindichte. Bei einer Substrattemperatur von  $T_s = 520$  K entsprechendem Temperzustand ist die Spindichte der Linie 1 nicht mehr zu messen, und es dominiert auf der p-Seite die Linie 3. Auf der n-Seite dagegen ist die Linie 2 erst ganz schwach vertreten, wie Abb.15 zeigt.

Es liegt nahe, das Maximum bei  $E_y$  mit den für die Linie 3 verantwortlichen Zuständen zu verknüpfen. Während die Zustandsdichte bei  $E_y$  etwa  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  beträgt, findet man eine Spin-

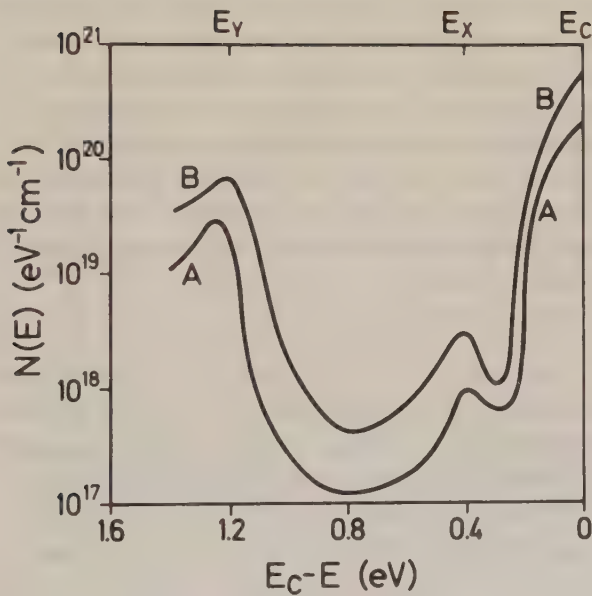


Abb.25 : Zustandsdichteverteilung von Silan-Si ( $T_s = 520$  K) nach SPEAR und LECOMBER [19]. A und B: Grenzen für die aus Feldeffektmessungen bestimmten Zustandsdichten einer Reihe von dotierten Proben.

dichte von nur  $2-4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Falls jeder Zustand zugleich Spinzustand ist, bedeutet dies, daß im Bor-dotierten Silan-Si die Spinzustände nur in einem schmalen Bereich von 10 bis 20 meV um das Fermi-niveau herum besetzt sind. KNIGHTS et al. [8] finden einen ähnlichen, aber offensichtlich zu kleinen Wert für die Korrelationsenergie bei optisch induzierten ESR-Spektren. Hat man es, wie es die obige Abschätzung in unserem Fall nahelegt, mit einer Korrelationsenergie von weniger als  $kT$  bei Zimmertemperatur zu tun, erwartet man eine Spindichte, die mit der Temperatur anwächst. Dies wird aber nicht beobachtet. Die Korrelationsenergie muß also größer sein.

Einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten stellt folgende Möglichkeit dar. Trägt nämlich nicht, wie oben angenommen, jeder

Defektzustand einen Spin, sondern z.B. nur jeder 10., dann ergibt sich bei den gleichen Spin- und Zustandsdichten von selbst eine Korrelationsenergie von 0,1-0,2 eV. Andererseits könnte auch die durch den Feldeffekt bestimmte Zustandsdichte in Abb.25 zu hoch sein. Diese war unter der Annahme hergeleitet worden, daß Oberflächenzustände keine Rolle spielen. Ernst zunehmende Zweifel an der Höhe der Zustandsdichte sind aber aufgekomen, nachdem KNIGHTS et al. [8] sowie THOMAS und KAPLAN [67] in ESR-Messungen eine beträchtliche Zahl von Zuständen an Oberflächen und Grenzschichten von a-Si fanden.

ESR-Messungen an dotiertem a-Si gibt es erst seit kurzem. Sie erweisen sich aber schon jetzt als eine wertvolle zusätzliche Methode zur Untersuchung von Zustandsdichten, wie die vorangegangene Diskussion gezeigt hat. Offen bleibt das Problem der Korrelationsenergie sowie die Frage nach den im dotierten Material besetzten Defektzuständen, deren Klärung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Stuke für sein lebhaftes Interesse an dieser Arbeit und für viele wichtige Ratschläge. Weiterhin danke ich den Herren Dr. B. Movaghar und Dr. L. Schweitzer für anregende Diskussionen und viele wertvolle Hinweise. Herrn Dr. H. Wagner danke ich für die Durchführung der Ionenimplantation, und Herrn Dr. W. Hemmerich (KFA Jülich) für die Beschießungsexperimente mit Elektronen. Ferner bedanke ich mich bei Herrn M. Milleville für die Herstellung von dotierten Siliziumproben.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Prof. Dr. S. Hafner sowie Herrn Dr. H. Rager für die gute Zusammenarbeit und dafür, daß sie die ESR-Apparatur zur Verfügung gestellt haben.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.

## Literaturverzeichnis

- [1] S.C. Agarwal, Phys.Rev. B7, 685 (1973)
- [2] S.G. Bishop, U. Strom und P.C. Taylor, Proc.Int.Conf. Structure and Excitations of Amorphous Solids, Williamsburg (1976), S.16
- [3] M.H. Brodsky und R.S. Title, Phys.Rev.Letters 23, 581 (1969)
- [4] M.H. Brodsky, R.S. Title, K. Weiser und G.D. Pettit, Phys.Rev. B1, 2632 (1970)
- [5] P.G. LeComber, R.J. Loveland, W.E. Spear und R.A. Vaughan, Proc.Fifth Int.Conf. Amorphous and Liquid Semicond., Garmisch-Partenkirchen (1973), S.245
- [6] M.H. Brodsky und R.S. Title, Proc.Int.Conf.Structure and Excitations of Amorphous Solids, Williamsburg (1976), S.97
- [7] R.S. Title, private Mitteilung
- [8] J.C. Knights, D.K. Biegelsen, J. Solomon, preprint (1977)
- [9] H. Fritzsche, private Mitteilung
- [10] J. Stuke, Proc. 6<sup>th</sup> Int.Conf. Amorphous and Liquid Semicond., Leningrad (1975), S.193
- [11] eigene Diplomarbeit, Marburg (1973)
- [12] W. Beyer, J. Stuke und H. Wagner, phys.stat.sol.(a) 30, 231 (1975)
- [13] D. Vornholz, Diplomarbeit, Marburg (1974)
- [14] K.H. Obermann, Diplomarbeit, Marburg (1974)

- [15] D. Engemann, Dissertation, Marburg (1975)
- [16] J.W. Corbett, in Solid State Physics, Suppl. 7, Herausgeber: F. Seitz und D. Turnbull, Academic Press, New York, London (1966)
- [17] M.H. Brodsky, D.M. Kaplan und J.F. Ziegler, Proc. 11<sup>th</sup> Int.Conf.on Semiconductors, Warsaw (PWN), Polish Scientific Publishers (1972), S.529
- [18] W.E. Spear und P.G. LeComber, Solid State Comm. 17, 1193 (1975)
- [19] W.E. Spear und P.G. LeComber, Phil.Mag. 33, 935 (1976)
- [20] G. Zimmerer, Dissertation, Marburg (1970)
- [21] M.L. Theye, M. Gandais und S. Fisson, phys.stat.sol.(a) 17, 643 (1973)
- [22] J.W. Mayer, L. Eriksson und J.A. Davis, Ion Implantation in Semiconductors, Academic Press, New York, London (1970), S.21
- [23] N.F. Mott, J.Non-Cryst.Solids 1, 1 (1968)  
N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic Process in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford (1971), S.42
- [24] H.J. Zeiger und G.W. Pratt, Magnetic Interactions in Solids, Clarendon Press, Oxford (1973)
- [25] C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row Inc., New York (1963)
- [26] G. Müller und S. Kalbitzer, Proc. 4<sup>th</sup> Int.Conf.on Physics of Non-Crystalline Solids, Clausthal-Zellerfeld (1976), S. 278

- [27] C.P. Poole und H.A. Farach, Relaxation in Magnetic Resonance, Academic Press, New York, London (1971)
- [28] A. Barna, P.B. Barna, J.F. Pocza und I. Pozsgai, Nuclear Instruments and Methods 102, 549 (1972)
- [29] G.A.N. Connell und J.R. Pawlik, Phys.Rev. B13, 787 (1976)
- [30] J.R. Pawlik, G.A.N. Connell, D. Prober, preprint, Januar (1976)
- [31] D. Hanemann, M.F. Chung und A. Taloni, Phys.Rev. 170, 719 (1968)
- [32] D. Hanemann, Phys.Rev. 170, 705 (1968)
- [33] N.J. Shevchik und W. Paul, J.Non-Cryst.Solids 16, 55 (1974)
- [34] M.A. Paesler, Proc. 5<sup>th</sup> Int.Conf.Amorphous and Liquid Semicond., Garmisch-Partenkirchen (1973), S.229
- [35] D. Kaplan, D. Lepine, J. Petroff und P. Thury, Phys.Rev.Letters 35, 1376 (1975)
- [36] B.P. Lemke und D. Hanemann, Phys.Rev.Letters 35, 1379 (1975)
- [37] G.K. Walters und T.L. Estle, J.Appl.Phys. 32, 1854 (1961)
- [38] A. Triska, D. Dermison und H. Fritzsche, Bull.APS 20, 392 (1975)
- [39] C.C. Tsai, H. Fritzsche, M.H. Tameliani, P.J. Gaczi, P.D. Persans und M.A. Vesaghi, preprint: Juni (1977)
- [40] S.K. Bahl, S.M. Bhagat und R. Glosser, Proc. 5<sup>th</sup> Int.Conf. Amorphous and Liquid Semicond., Garmisch-Partenkirchen (1973), S.69

- [41] L. Kubler, G. Gewinner, J.J. Koulmann und A. Jaegle,  
phys.stat.sol.(b) 78, 149 (1976)
- [42] P.A. Thomas, M.H. Brodsky, D. Kaplan und Lepine,  
preprint: Juni (1977)
- [43] G.D. Watkins, in Radiation Effects in Semiconductors,  
Herausgeber: F.L. Vook, Plenum Press, New York (1968)
- [44] A.H. Kalma und J.C. Correlli, Phys.Rev. 173, 734 (1968)
- [45] J.W. Corbett und G.D. Watkins, Phys.Rev. 138, A 555 (1965)
- [46] Y.H. Lee und J.W. Corbett, Phys.Rev. B8, 2810 (1973)
- [47] L. Schweitzer, Dissertation, Marburg (1977)
- [48] A. Barna, P.B. Barna, G. Radnoczi, L. Toth und P. Thomas,  
phys.stat.sol.(a) 41, 81 (1977)
- [49] R.S. Title, M.H. Brodsky und J.J. Cuomo, preprint:  
Juni (1977)
- [50] V. Ambegaokar, B.I. Halperin und J.S. Langer,  
J.Non-Cryst.Solids 8-10, 492 (1972)
- [51] M. Pollak, J.Non-Cryst.Solids 8-10, 486 (1972)
- [52] W. Beyer, Dissertation, Marburg (1974)
- [53] W.E. Spear, Proc. 5<sup>th</sup> Int.Conf.Amorphous and Liquid  
Semicond., Garmisch-Partenkirchen (1973), S.1
- [54] H. Overhof, Festkörperprobleme XVI (1976), S.239
- [55] H. Overhof, phys.stat.sol.(b) 67, 709 (1975)

- [56] U. Voget-Grote, J. Stuke und H. Wagner, Proc.Int.Conf. Structure and Excitations of Amorphous Solids, Williamsburg (1976), S.91
- [57] G.A.N. Connell, private Mitteilung
- [58] B. Movaghar, L. Schweitzer, phys.stat.sol.(b) 80, 491 (1977)
- [59] W. Paul, A.J. Lewis, G.A.N. Connell und T.D. Moustakas, Solid State Commun. 20, 969 (1976)
- [60] W. Rehm, R. Fischer, J. Stuke und H. Wagner, phys.stat.sol. (b) 79, 539 (1977)
- [61] M. Kumeda, Y. Jinno und T. Shimizu, preprint: März (1977)
- [62] N.N. Gerasimenko, G.A. Gudaev, A.V. Dvurechenskii, L.S. Smirnov und S.A. Sokolov, Sov.Phys.Semicond. 10, 735 (1976)
- [63] J.I. Pankove und D.E. Carlson, Bull.APS 22, 335 (1977)
- [64] R. Fischer, private Mitteilung
- [65] W. Beyer, private Mitteilung
- [66] W. Beyer, H. Mell und H. Overhof, preprint: Juni (1977)
- [67] P.A. Thomas und D. Kaplan, Proc.Int.Conf.Structure and Excitations of Amorphous Solids, Williamsburg (1976), S.85

## Lebenslauf

- 30.03.1946      geboren in Volkmarsen, Kreis Wolfhagen, als  
Sohn des Privatmusiklehrer Hubert Grote und  
seiner Ehefrau Anna, geb. Voget.
- 1952-1956      Volksschule in Volkmarsen und Melsungen
- 1956-1965      Realgymnasium in Melsungen
- 20.01.1965      Abitur
- 1965-1967      Soldat auf Zeit bei der Bundeswehr
- 1967-1973      Studium der Physik an der Philipps-Universität  
Marburg
- 13.10.1969      Vordiplom
- 27.07.1973      Diplom
- Anschließend Dissertation an der Philipps-  
Universität Marburg.







